UNIVERSITE DE STRASBOURG — FACULTE DES SCIENCES

Série U
N° d'ordre : 137

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

Ei-Ichi SAITO
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

Ire THÈSE : Analyse de mélanges d'hydrocarbures. Action de l'acide sulfurique sur les hexènes.

IIe THÈSE : Propositions données par la Faculté.

27 FEV 1943

Soutenues le ..... Février 1943 devant la Commission d'examen

MM. A. KIRRMANN, *président* ;
H. WEISS, *examinateur* ;
Ch. SADRON, *examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont-Ferrand

1943

Ei-Ichi SAITO

Analyse de mélanges d'hydrocarbures. Action de l'acide sulfurique sur les hexènes.

Clermont-Ferrand, Imp. Générale Jean de Bussac, 1943, gd in-8°, 96 p., 14 fig.

Doct. Univ. Strasbourg 1943. N° 137.

Ei-Ichi SAITO

Analyse de mélanges d'hydrocarbures. Action de l'acide sulfurique sur les hexènes.

Clermont-Ferrand, Imp. Générale Jean de Bussac, 1943, gd in-8°, 96 p., 14 fig.

Doct. Univ. Strasbourg 1943. N° 137.

Ei-Ichi SAITO

Analyse de mélanges d'hydrocarbures. Action de l'acide sulfurique sur les hexènes.

Clermont-Ferrand, Imp. Générale Jean de Bussac, 1943, gd in-8°, 96 p., 14 fig.

Doct. Univ. Strasbourg 1943. N° 137.

Ei-Ichi SAITO

Analyse de mélanges d'hydrocarbures. Action de l'acide sulfurique sur les hexènes.

Clermont-Ferrand, Imp. Générale Jean de Bussac, 1943, gd in-8°, 96 p., 14 fig.

Doct. Univ. Strasbourg 1943. N° 137.

EIICHI SAITO

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

I^re^ THÈSE : Analyse de mélanges d'hydrocarbures. Action de l'acide sulfurique sur les hexènes.

II^e^ THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Février 1943 devant la Commission d'examen

MM. A. KIRRMANN, *président* ;

H. WEISS, *examinateur* ;

Ch. SADRON, *examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont-Ferrand

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen . . . . . : A. DANJON, professeur d'Astronomie.

Doyen honoraire . . : E. BATAILLON.

Professeurs honoraires : E. CHATTON — E. ESCLANGON — M. FRÉCHET — H. GAULT — M. GIGNOUX — L. HACKSPILL — C. HOUARD — E. de MARGERIE — G. RIBAUD — R. THIRY — E. TOPSENT — G. VALIRON — H. VILLAT.

Professeurs :

H. OLLIVIER. . . .	Physique générale.
E. TERROINE. . . .	Physiologie générale.
J. de LAPPARENT. . .	Minéralogie et Pétrographie.
G. DUBOIS.	Géologie et Paléontologie.
P. de BEAUCHAMP. .	Zoologie et Anatomie comparée.
L. BOUNOURE. . . .	Biologie générale.
R. ROMANN.	Chimie générale et Chimie physique.
G. FOEX.	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN. . . .	Chimie organique.
H. WEISS.	Physico-chimie des hydrocarbures.
L. NEEL.	Physique générale.
G. HUGEL.	Chimie du pétrole.
R. HOCART.	Minéralogie.
A. ROUSSEL.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
R. BONNET.	Physique et Chimie biologiques.
A. CHRETIEN. . . .	Chimie minérale.
J. MARESQUELLE. .	Botanique.
H. FORESTIER. . . .	Chimie.
N.	Botanique.
N.	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie générale.
N.	Analyse supérieure.
N.	Physique du Globe.
N.	Mathématiques générales.

Maîtres de conférences :

J. ROTHE.	Physique du Globe.
Ch. SADRON.	Physique générale.
Ph. L'HERITIER. . .	Zoologie.
J. YVON.	Physique mathématique.
L. CAGNIARD. . . .	Physique du Globe.
A. HEE.	Botanique.
E. WOLFF.	Biologie générale.
Ch. EHRESMANN. .	Mathématiques.
Cl. CHABAUTY. . . .	Mathématiques générales.
N.	Chimie appliquée.

Secrétaire :

E. MARANDON.

A MA GRAND'MÈRE

A MES PARENTS

A MA TANTE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

MONSIEUR ALBERT KIRRMANN

Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg

Hommage respectueux de profonde gratitude.

A MONSIEUR HENRI WEISS

Directeur de l'Ecole Nationale de Pétroles
et des Combustibles Liquides

A MONSIEUR CHARLES SADRON

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été entièrement effectué au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Strasbourg, sous la direction de Monsieur A. Kirrmann. Il a été pour moi un maître dévoué à tous les instants. Il a suivi mon travail avec une sollicitude constante et c'est pour moi un devoir agréable de lui exprimer ici ma très affectueuse reconnaissance et ma respectueuse admiration. Je garderai de l'atmosphère très animée du laboratoire, en particulier de Monsieur P. Laurent, le meilleur souvenir.

Aussi, je garde une vive gratitude envers tous ceux qui m'ont toujours aidé et encouragé dans mes études.

J'emporterai de la France, et plus spécialement de l'Alsace, le souvenir reconnaissant de l'hospitalité française qui, malgré les circonstances, ne s'est jamais démentie.

INTRODUCTION

L'analyse qualitative et quantitative des mélanges d'hydrocarbures est un problème délicat à cause de la complexité extrême de ces mélanges de produits aux propriétés trop voisines. Le problème consiste d'abord à distinguer les types d'hydrocarbures saturés, aliphatiques et cycliques, éthyléniques, benzéniques. Les différences entre ces types sont assez sensibles et les méthodes pour les distinguer et pour les doser sont nombreuses. Pour chaque type, il convient de distinguer les homologues, puis les isomères, afin d'aboutir à l'identification de toutes les espèces chimiques.

L'intérêt de ce problème s'est considérablement accru à mesure que l'industrie des carburants a pris son essor vertigineux. A l'étude de la composition des pétroles naturels s'ajoute celle des produits de cracking et des essences synthétiques. Il en est résulté une grande abondance de travaux, appliquant les méthodes les plus variées, chimiques et physico-chimiques. Les méthodes physiques ont pris une importance croissante et parmi elles, surtout les méthodes optiques, spectre infrarouge et effet Raman.

Les carbures éthyléniques jouent un rôle prépondérant dans ces études. D'une part, ils sont caractérisés par de nombreuses propriétés typiques, tant physiques que chimiques, d'autre part, ils sont l'objet de préoccupations pratiques, à la fois par la nécessité de leur élimination dans les essences pour moteurs (raffinage) et par l'utilité de leur isolement en vue des synthèses industrielles (polymérisation en carbures antidétonants, en matières plastiques artificielles, hydratation en alcools, etc.).

Dans le présent travail, nous nous sommes plus spécialement attaché à l'étude des carbures éthyléniques, purs ou en mé-

langes. La première partie concerne les méthodes générales. Nous allons d'abord faire le point par un bref résumé des nombreux travaux publiés. Nous exposerons au deuxième chapitre l'étude détaillée d'une réaction des carbures éthyléniques, celle de l'acide sulfurique, qui est très complexe et qui laisse encore bien des questions ouvertes. Enfin, nous décrirons au troisième chapitre les méthodes de préparation des composés utilisés, en particulier des carbures éthyléniques.

La deuxième partie contient l'application des méthodes étudiées à un mélange de carbures d'origine industrielle, les têtes de benzol provenant de la distillation de la houille.

Après un exposé de nos connaissances, sur la composition de la fraction la plus volatile des goudrons, nous indiquerons les résultats de notre fractionnement par distillation, puis nous étudierons en détail les principaux paliers de distillation comportant les carbures à six atomes de carbone.

Les recherches bibliographiques, et plus encore les travaux expérimentaux ont été effectués avec les ressources limitées d'un laboratoire non seulement replié, mais recréé presque de toutes pièces en automne 1940. Plus d'un appareil et beaucoup de produits étaient difficiles et quelquefois impossibles à obtenir. Il en résulte fatalement des lacunes et des imperfections.

Les ressources de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand nous ont servi plus d'une fois. Nous devons des remerciements très vifs à M. Rambaud, maître de conférences, qui a bien voulu mettre à notre disposition son spectrographe pour effet Raman. Dans toutes les parties de notre travail, ces spectres ont été pour nous un guide indispensable.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE Ier

MÉTHODES D'ANALYSES DES HYDROCARBURES

L'analyse des mélanges initiaux dans toute leur complexité pose un problème inextricable. Il est nécessaire d'effectuer une séparation partielle préalable. Celle-ci peut être basée sur deux principes différents, d'ailleurs compatibles. La distillation fractionnée permet d'isoler les hydrocarbures ayant à peu de choses près, le même nombre d'atomes de carbone, mais ne sépare pratiquement pas les isomères ni les différentes fonctions.

Les séparations chimiques, au contraire, utilisant les propriétés fonctionnelles, conduisent dans une certaine mesure, à isoler les différents types, carbures saturés ou éthyléniques, par exemple. Une combinaison des deux méthodes fournit des mélanges relativement simples, contenant surtout des groupes d'isomères, dont on peut quelquefois poursuivre l'analyse sans isoler effectivement les constituants purs.

1° *Méthodes physiques de séparation.*

La principale de ces méthodes, est la distillation fractionnée. Son efficacité dépend à la fois de l'outillage dont on dispose et de la quantité de matière. Parmi les premiers homologues, certains ont été isolés ainsi à l'état de pureté. Par distillation à la pression atmosphérique, la séparation peut être difficile à

cause du rapport voisin de l'unité des pressions partielles des différents constituants. En distillant à basse température sous une vide poussée, ce rapport des pressions partielles devient grand et permet une séparation meilleure. On isole ainsi au moins des groupes d'hydrocarbure et quelquefois même les corps purs (1), (2).

La cristallisation a servi très rarement pour les carbures très volatils. La dissolution fractionnée également n'est applicable qu'exceptionnellement. Des solvants préférentiels ont été étudiés, mais ils ne semblent pas donner des bons résultats(3). Vendracek et J. Dostal (4) ont employé une solution à 5% de phénol pour laver des fractions de carbures. Ainsi, avec une fraction 69-71°, ils ont pu séparer l'hexane normal.

2° *Méthodes physiques d'identification.*

Certaines propriétés physiques permettent de distinguer et même de doser globalement les différents types des carbures.

a) *Température critique de dissolution.* (Indice d'aniline).

La température critique de dissolution d'un carbure dans l'aniline est la température à laquelle des volumes égaux d'aniline et de carbure sont complètement miscibles.

Les hydrocarbures saturés acycliques ont des T.C.D. les plus élevées, les carbures benzéniques les plus basses ; les carbures cycliques et éthyléniques ont des T.C.D. intermédiaires. (5).

Dans le cas d'un mélange des carbures saturés acycliques et cycliques, Ormandy, Craven, Tizard et Marshall (6), emploient la formule suivante pour déterminer le pourcentage C des carbures cycliques :

$$C = \frac{70 - T}{0{,}4}$$

Ils supposent que la T.C.D. des carbures saturés acycliques est de 70° et celle des cycliques 30°, pour les mélanges distillant jusqu'à 95°. Ils admettent, en plus, que la variation est linéaire en fonction de la concentration. La précision n'est pas très grande. D'autres formules et solvants ont été préconisés (7).

b) *Indice de réfraction. Dispersion spécifique.*

L'indice de réfraction lui-même n'est pas facilement utilisable,

mais sa variation avec la longueur d'onde, la dispersion spécifique est nettement différente pour les principaux types.

Dans le cas habituel, on a affaire à un mélange de trois types : saturé, éthylénique et aromatique. La mesure de la dispersion résoud le problème si l'on possède une deuxième donnée numérique. C'est l'indice de brome, fixant la proportion d'éthylénique, qui la fournit. On a ainsi la méthode de A.-V. Grosse et R.-C. Wackler (8).

La dispersion spécifique est donnée par la formule :

$$\delta = \frac{n_\beta - n_\alpha}{d} 10^4$$

n_α, n_β étant les indices de réfraction pour les raies $H\alpha$ et $H\beta$, d étant la densité.

Dans un mélange des trois types d'hydrocarbures, saturés (acycliques et cycliques), éthyléniques et benzéniques, les incréments de la dispersion spécifique sont des fonctions linéaires de leurs concentrations. Pour les hydrocarbures éthyléniques, l'incrément est 0,16 fois l'indice de brome. Ceci permet le calcul de la proportion des benzéniques, donnée par la formule suivante :

$$\%\text{arom} = \frac{\delta\text{mel} - 0{,}16 \times \text{Ind. Br} - 99}{\delta\text{arom} - 99}$$

δ pour les carbures saturés est de 99 ± 1 ; δarom dépend de l'hydrocarbure et on prend pour les fractions suivantes les valeurs ci-dessous d'après Grosse et Wackler.

Fraction 70° — 95°	Benzène	190,2
95° — 122°	Toluène	184,9
112° — 150°	Xylène et éthylbenzène	179,2
150° — 175°	C^9 à C^{10}	175
175° — 200°	C^{10} à C^{11}	171

Ces auteurs ont donné des tables des valeurs de la dispersion spécifique pour des nombreux hydrocarbures, ainsi que ceux déterminés par Wibaut, Hoog et all. (9).

Avec des mélanges synthétiques, ils ont contrôlé leur méthode et ont obtenu des résultats à environ 1% près. Les résultats

obtenus par un réfractomètre Pulfrich sont plus exacts. Comme les diéthyléniques conjugués ont des dispersions spécifiques plus grandes que les diéthyléniques non conjugués, il faut les éliminer quand leur concentration est appréciable. L'élimination est effectuée par la condensation avec l'anhydride maléique.

c) *Spectre Raman.*

L'emploi du spectre Raman est une méthode précieuse et féconde. Le spectre est composé de raies dont la longueur d'onde est différente de la raie excitatrice. Les différences des nombres d'ondes entre les raies émises et excitatrices donnent les fréquences propres de la molécule.

A part l'emploi des fréquences Raman pour le calcul des forces de valence, elles peuvent être employées pour montrer la présence de certains types de liaison, plus particulièrement des liaisons multiples. L'effet Raman n'identifie pas seulement le groupe par certaines raies caractéristiques d'une fonction, mais il peut même permettre par un ensemble de raies, d'identifier individuellement les espèces chimiques. Il constitue la méthode de choix dans la recherche qualitative. Par contre, l'effet Raman se prête difficilement à des évaluations quantitatives.

Pour les hydrocarbures éthyléniques, les fréquences caractéristiques de la double liaison varient avec la structure. Cependant, pour les molécules semblables comme l'hexène-2 et l'hexène-3 les raies éthyléniques sont trop rapprochées pour permettre une différentiation. Dans le domaine des hydrocarbures, Andant ([10]) a beaucoup contribué à l'étude des spectres Raman et infra-rouges.

3° *Méthodes chimiques.*

Les méthodes chimiques s'adressent aux propriétés fonctionnelles. Il n'y en a guère pour les carbures saturés. Par contre, de nombreuses réactions caractérisent les carbures éthyléniques et permettent de les doser.

Les principales méthodes concernent les indices d'halogène sous leurs différentes formes, auxquelles il faut ajouter l'indice de rhodane, les complexes mercuriques et l'hydrogénation catalytique. Nous ferons ici, un bref résumé de ces méthodes.

Indice d'halogène.

L'indice d'halogène est le nombre de grammes d'halogène qui réagit par addition avec 100 gr. de l'hydrocarbure.

La méthode classique de McIlhiney (11) est la suivante. Une quantité déterminée d'une solution de brome de titre connu, réagit avec une quantité pesée de l'hydrocarbure. Après réaction, le brome en excès est titré par iodométrie, puis l'acide bromhydrique formé par substitution est dosé en ajoutant du KIO^3, l'iode libéré est dosé par l'hyposulfite de sodium.

$$KIO^3 + 5KI + 6HBr \longrightarrow 6KBr + 3H^2O + 3I^2$$

D'après Howes (12), cette méthode ne donne de bons résultats qu'à condition de maintenir la marche des opérations identique pour chaque essai.

G. Sal'pern et E. Vinogradova (13), indiquent que si le chloroforme est employé comme solvant, l'acide bromhydrique formé par la réaction :

$$5Br^2 + 2CHCl^3 \longrightarrow HBr^3 + HBr^5 + 2\,CBrCl^3$$

introduit une cause d'erreur. Ils ne recommandent pas cette méthode pour la détermination de l'indice de brome pour les hydrocarbures.

Les méthodes de Wijs (14) et de Hubl (15) employées dans les analyses des corps gras animaux et végétaux, ne conviennent pas non plus pour les hydrocarbures. Hubl emploie une solution d'iode et de chlorure mercurique dans l'alcool ; Wijs emploie le ICl dans l'acide acétique glacial.

La méthode de Hanus consiste dans l'emploi d'une solution d'iode et de brome en quantité équimoléculaire dans l'acide acétique glacial, en maintenant certains facteurs constants. D'après Faragher, Gruse, Garner (17), ce réactif réagit d'une manière théorique avec les hydrocarbures monoéthyléniques, mais ne réagit qu'avec une seule des doubles liaisons des diéthyléniques (18).

Francis (19) a développé une méthode qui emploie l'addition de brome libéré par l'oxydation du bromure de potassium par le bromate de potassium en milieu acide.

$$BrO^3K + 5\,BrK + 3\,SO^4H^2 \longrightarrow 3\,SO^4K^2 + 3\,H^2O + 3\,Br^2$$

Un volume déterminé d'une solution de bromure-bromate de titre connu est versé dans un erlenmeyer à bouchon rodé, qui contient une quantité connue de l'hydrocarbure. Le tout est refroidi dans la glace, puis on ajoute 5 cm^3 d'une solution d'acide sulfurique à 10%. On agite vivement et après un temps déterminé on dose le brome en excès par iodométrie.

Le brome est libéré très lentement. Sa concentration est donc toujours faible. Par suite, il y a uniquement addition sur la double liaison et la réaction de substitution est évitée.

Frank Cortèse ([20]), en appliquant cette méthode, ajoute l'acide sulfurique en deux temps, une première fois 5 cm^3 et agitation jusqu'à persistance de la coloration, puis une nouvelle addition d'acide — 10 cm^3, — puis agitation d'une minute et alors dosage du brome en excès. Le volume de la solution bromure-bromate est de un cm^3 en plus du volume théoriquement nécessaire, déterminé par un essai préliminaire. Il a trouvé que seuls quelques structures cycliques ne donnent pas les résultats prévus théoriquement. Howes ([12]), indique que cette méthode donne de bons résultats, la réaction s'effectuant en milieu hétérogène n'entraînant pas d'autre inconvénient que la nécessité d'une vive agitation. Pour le dosage, il est indifférent que la réaction soit l'addition de brome ou de l'acide hypobromeux avec formation de bromhydrine.

$$R-CH=CH-R' + Br^2 + H^2O \longrightarrow R-CHBr-CHBr-R' + H^2O$$
$$\longrightarrow R-CHBr-CH(OH)-R' + HBr$$

L'indice de brome ne donne de renseignements utilisables que s'il se rapporte à des mélanges de composés de poids moléculaires voisins, par exemple, des fractions de distillation voisines. On peut alors effectivement calculer un pourcentage d'un composé éthylénique.

Kaufmann ([23]), ([21]), emploie du sulfocyanogène au lieu des halogènes. Le sulfocyanogène est préparé par la réaction suivante :

$$Br^2 + (SCN)^2Pb \longrightarrow PbBr^2 + (CNS)^2$$

Le sulfocyanogène libère quantitativement l'iode de l'iodure de potassium, ce qui permet de faire le titrage du sulfocyanogène. On obtient ainsi *l'indice de rhodane*. Les solutions sont peu

stables, le sulfocyanogène se polymérise sous l'influence de la lumière et de l'humidité, ce qui nécessite une dessication poussée des solvants employés.

Ce même auteur ([23]) a amélioré sa méthode par l'emploi d'une solution d'iodure de sulfocyanogène dite « Iodorhodane ». A l'abri de la lumière cette solution conserve son titre pendant un mois. Pour les dosages, l'indice d'iodorhodane atteint la valeur maximum au bout de vingt heures de contact, tandis que l'indice de rhodane monte toujours avec la durée de contact et est plus forte que l'indice d'iodorhodane.

En dehors des indices d'halogène, la propriété principale utilisée est l'action de l'acide sulfurique. Contrairement à celle des halogènes, elle est très compliquée et fait intervenir plusieurs effets superposés. Elle sera étudiée au deuxième chapitre. Mais nous signalerons, tout de suite, les principaux procédés d'analyse quantitative qui en découlent.

Dosage par l'acide sulfurique.

L'action de l'acide sulfurique sur les hydrocarbures dépend de la structure de ceux-ci et de la concentration de l'acide. Les carbures éthyléniques sont généralement dissous par un acide à 80% ; à plus haute concentration, le benzène commence à être attaqué. Mais il n'y a pas de limite fixe. Moore et Hobson ([24]) indiquent qu'il faut utiliser un acide de 88 à 90%. Ormandy et Craven ([25]) ont constaté qu'à la concentration de 88%, le benzène commence à être attaqué. Kattwinkel ([26]) emploie l'acide sulfurique concentré avec 5% de P^2O^5, ce mélange serait sans action sur les carbures benzéniques.

S.S. Nametkin et E.A. Robinson ([27]), emploient un acide à 98% à 0° et 30 minutes de traitement. Ils disent que la quantité d'hydrocarbures benzéniques absorbée est faible et dépend de l'hydrocarbure, le benzène étant à peine dissout, le toluène un peu plus. Plus tard, en faisant des expériences avec des mélanges synthétiques ces auteurs ([28]), ont trouvé que l'extraction des hydrocarbures éthyléniques et benzéniques par l'acide sulfurique dépendait des proportions relatives de ces deux types d'hydrocarbures et des structures des hydrocarbures saturés en présence. Ils constatent que même les hydrocarbures saturés sont attaqués par l'acide sulfurique contenant 1% d'oléum.

Toutes ces méthodes à l'acide sulfurique ont un inconvénient commun : la condensation des carbures éthyliques et benzéniques

en présence d'acide sulfurique concentré. Ainsi, Kramer et Spilker ([29]), ont observé qu'avec un mélange de styrènes et de xylènes, il y a formation de styro-xylènes. De même, Brochet ([30]), obtient de l'hexylbenzène à partir du mélange d'hexène et de benzène.

Mais la condensation ne constitue pas la seule difficulté, il y a aussi la polymérisation des éthyléniques qui donne des produits insolubles dans l'acide.

Pour éviter ces inconvénients, Egloff et Morrell ([31]), distillent le produit une fois pour déterminer les limites des points d'ébullition. Ils traitent ensuite par un acide à 80%, puis redistillent le produit jusqu'à la limite supérieure de la température initiale. Ils considèrent le résidu comme des polymères formés à partir des éthyléniques. En tenant compte de la quantité de ce résidu, ils obtiennent le pourcentage des éthyléniques dans l'essence initiale.

Dans un même but, C.-H. Fisher et A. Eisner ([32]), suivent la variation de la densité et de l'indice de réfraction en fonction du volume de carbure absorbé par l'acide sulfurique. Ces deux propriétés physiques augmentent tout d'abord, passent par un maximum, puis diminuent pour atteindre un palier. Le volume dissous jusqu'au maximum de densité donne le pourcentage des éthyléniques, le volume entre ce maximum de densité et le commencement du palier inférieur correspond aux carbures benzéniques dissous. Pour cette méthode, un acide à 80% a donné de bons résultats.

Les mêmes auteurs ([33]) préconisent l'emploi d'un acide à 80% pour dissoudre les éthyléniques ordinaires. A cette concentration, les diamylènes et les cetènes ne sont pas absorbés. Un acide de concentration plus élevée attaque les carbures benzéniques. Ils déconseillent l'emploi des catalyseurs comme l'acide borique ou le sulfate d'argent à cause des réactions secondaires (condensation). Pour le dosage des carbures benzéniques, un lavage avec 3 volumes d'acide à 96% ou 98% suffit. Aussi, deux lavages avec 3 volumes de 98%, un lavage avec 96%, un autre avec 98% enlèvent complètement tous les carbures aromatiques sans attaquer pratiquement les hydrocarbures saturés.

Pour doser les carbures benzéniques avec plus de précision, V.-C. Vlugter ([34]), transforme les hydrocarbures éthyléniques en carbures saturés par hydrogénation sélective sur un catalyseur de molybdène. L'erreur provenant de la condensation des

hydrocarbures éthyléniques avec les hydrocarbures aromatiques est ainsi éliminé.

Nous ajouterons ici quelques méthodes différentes.

Méthode au S^2Cl^2.

Lorand ([35]) a trouvé que le S^2Cl^2 réagit vigoureusement avec les oléfines et modérément avec les carbures saturés avec dégagement de HCl. Cette méthode a été développée par F. Faragher, J.-C. Morrel, I.-M. Levine ([36]), S.S. Nametkin et E.A. Robinson ([37]), ont repris et ont modifié cette méthode. Ils trouvent que la précision est augmentée si l'on opère dans la glace et si l'addition de soude et de chlorure de soufre est faite lentement avec une agitation violente.

Complexes mercuriques.

G. Hugel et J. Hibou ([38]), ont développé une méthode basée sur la formation des complexes mercuriques pour déterminer le pourcentage des éthyléniques dans un mélange d'hydrocarbures. Les éthyléniques réagissent avec l'acétate mercurique pour former des complexes ([39]). L'acétate mercurique est dissous dans l'acide acétique glacial. Les hydrocarbures saturés sont partiellement solubles dans ce milieu et peuvent être précipités par addition convenable d'eau.

Acide thioglycolique.

H. Hoog et E. Eichwald ([40]), emploient l'acide thioglycolique en excès pour extraire les carbures éthyléniques. L'absorption est complète pour les hydrocarbures normaux ou méthylés, contenant de 5 à 8 atomes de carbone. Certains sont absorbés lentement ou partiellement et d'autres tels que le 2,2,diméthyl-pentène-3 ne sont pas enlevés du tout.

Par ces différentes méthodes, on obtient assez facilement et avec une précision plus ou moins grande, la proportion totale de carbures éthyléniques ainsi que celle des carbures benzéniques. On a essayé quelques fois de distinguer entre eux, différents carbures éthyléniques. Deux procédés ont été imaginés. L'un d'eux tente de séparer les différents types d'oléfines par des concentrations variables en acide sulfurique. L'autre se base sur la variation de vitesse d'absorption en fonction de la structure. Il n'a guère été appliqué qu'aux carbures gazeux ([41]), ([42]).

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES

L'action de l'acide sulfurique a fait l'objet de travaux très nombreux dont une partie importante a été suscitée par l'intérêt industriel du problème. Pourtant les résultats sont loin de donner une interprétation satisfaisante des phénomènes. La cause en est leur extrême complexité.

On doit admettre que la réaction commence par un phénomène physique — la dissolution simple du carbure dans l'acide sulfurique. Cette dissolution est faible et il ne semble pas qu'on ait réussi à saisir ce phénomène directement en absence de réaction chimique. Plant et Sidgwick [43] l'admettent comme première étape de l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique.

Formation d'éthers-sels.

La première réaction chimique qui s'effectue en milieu homogène est l'addition de l'acide sulfurique sur la double liaison. On obtient ainsi des éthers-sels, le plus souvent des sulfates acides d'alcoyles.

$$SO^4H^2 + CH^2 = CH^2 \longrightarrow SO^2(OH) - OC^2H^5$$

En présence d'un excès de carbure, on observe la formation d'éther neutre. Plant et Sidgwick [43] signalent que la formation de sulfate neutre intervient avant que la formation de sulfate acide ait atteint son terme. Krauze et Kogan [44] observent aussi la formation de sulfate neutre d'amyle avec un excès d'amylène.

Le sulfate acide a été quelquefois isolé, par exemple, sous forme de sel de baryum [45]. Les sulfates acides correspondant aux alcools secondaires ou tertiaires ne sont pas stables d'après H. Meyer [46]. Au total, ces esters sont assez mal connus, et le plus souvent on a supposé sans preuve leur existence intermédiaire.

La formation de sulfate acide paraît réversible. C'est du moins ce qui ressort du fait suivant : le mélange acide sulfurique-sulfate acide d'éthyle obtenu par dissolution de l'éthylène dans l'acide sulfurique chauffé avec précaution dans le vide, libère la majeure partie de l'éthylène dissous (47).

Formation d'alcools.

En une deuxième étape, ce sulfate acide évolue de différentes façons suivant la température, la concentration de l'acide et la nature du carbure. Deux directions principales se rencontrent, l'hydratation et la polymérisation.

Avec un acide dilué, la réaction principale est une hydrolyse avec formation d'alcool.

$$SO^4HC^2H^5 + H^2O \longrightarrow SO^4H^2 + C^2H^5OH$$

L'ensemble des deux étapes représente alors une hydratation du carbure par catalyse acide.

Ainsi, avec un acide à 85%, Brooks et Humphrey (45), ont obtenu des alcools avec les carbures suivants : méthyl-2, butène-1, méthyl-2, pentène-1, hexène-1, isoheptène-3, méthyl-2, pentène-2, tetraméthyléthylène, mais à côté ils obtiennent des proportions variables de polymères et du sulfate acide isolé sous forme de sel de baryum.

Krauze et Kogan (44) obtiennent le meilleur rendement en alcool à partir du pentène-2, pour une concentration de l'acide à 75%. Avec un acide à 70%, la réaction est incomplète, avec 80%, il y a polymérisation.

Dans la préparation pratique des alcools, les deux étapes sont réalisées séparément, l'absorption du carbure par l'acide concentré, froid, et l'hydrolyse par chauffage après dilution. Ainsi on obtient industriellement les alcools éthylique, isopropylique et quelques autres, à partir des gaz de cracking.

La réaction paraît souvent reversible. La structure des alcools obtenus est généralement univoque. Pourtant on a signalé des cas où il se forme un mélange de deux isomères (44).

Polymérisation.

Cette deuxième étape peut encore s'accomplir d'une façon un peu différente par une hydratation moins complète avec formation d'éther-oxyde. Ainsi on obtient, industriellement, l'oxyde d'isopropyle, utilisé comme carburant (48). En milieu

sulfurique concentré, l'éther-sel évolue par action d'une deuxième molécule de carbure.

$$C^2H^5 - O - SO^3H + C^2H^4 \longrightarrow C^2H^5 - CH = CH^2 + SO^4H^2$$

Telle est du moins l'une des interprétations qu'on a données à la réaction de polymérisation des oléfines sous l'influence catalytique des acides. Cette polymérisation peut former un dimère. Elle ne s'arrête pas là et produit des trimères, etc., et même des polymères très élevés, formant des macromolécules. Industriellement, on obtient ainsi à partir de l'isobutylène d'une part, des iso-octanes comme carburants, d'autre part, une matière plastique artificielle, l'opanol.

Les polymères peuvent subir à leur tour une hydratation pour donner des alcools élevés, d'après Plant et Sidgwick ([49]). Cependant, Ormandy et Craven ([50]) ont contesté cette observation.

La structure des polymères n'est généralement pas univoque. Ainsi, pour l'isobutylène, on obtient des dimères qui constituent 70% d'une huile obtenue par action de l'acide sulfurique à 65%. Dans le « cold acid process » ([51]), l'action de l'acide se fait en deux étapes, l'isobutène est d'abord dissous dans l'acide à la température ordinaire, puis le mélange est chauffé à 100°-125°. Il se sépare une huile formée de dimères qui sont en grande partie les deux carbures que voici :

2,4,4, triméthylpentène-1 $H^2C = \overset{\overset{CH^3}{|}}{C} - CH^2 - \overset{\overset{CH^3}{|}}{\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}} - CH^3$

2,4,4, triméthylpentène-2 $H^3C - \overset{\overset{CH^3}{|}}{C} = CH^2 - \overset{\overset{CH^3}{|}}{\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}} - CH^3$

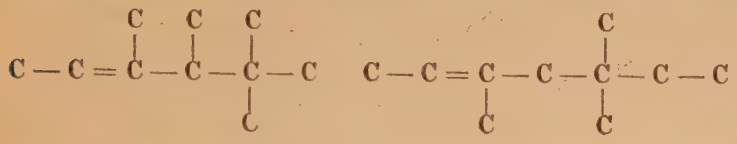
Ceci est en accord avec les travaux de Butlerow ([52]), qui a employé un acide à 60% et a obtenu 65% de dimères de la même composition.

McCubbin et Adkins ([53]), avec l'acide à 65%, ont obtenu les dimères et le trimère dans la proportion de 3,7 à 1.

Au lieu de faire réagir le butène normal, Drake et Veitch ([54]), ont employé le butanol-2 et l'acide à 75%. Ceci revient au même. Le dimère qu'ils ont obtenu était le 3,4 diméthylhexène-2.

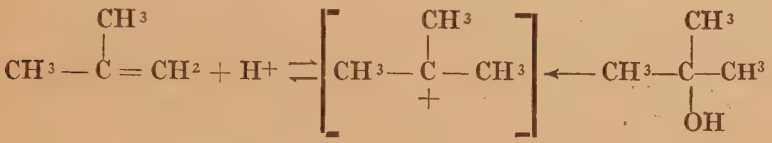
Avec le methylisopropylcarbinol et un acide à 75% à 80°,

G.-M. Kline et N.-L. Drake ([55]), obtiennent deux decènes : le 3, 4, 5, 5 tetraméthylhexène-2 et le 3, 5, 5-triméthylheptène-2.

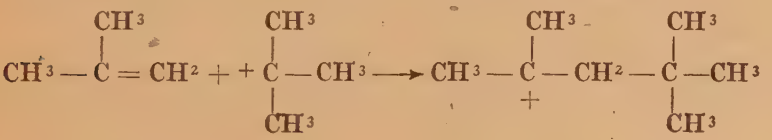


Nous avons envisagé la réaction simple, faisant intervenir le sulfate acide, qui conduit au dimère. Un autre mécanisme est celui proposé par Whitmore et illustré par l'isobutylène.

Premièrement, il y a addition d'un ion H^+ donnant un groupement butylique tertiaire positif :



Ce groupement peut être obtenu aussi par l'alcool butylique tertiaire. Cet ion positif peut s'ajouter à un autre molécule d'isobutylène comme un proton et fournir l'ion positif suivant :



puis par départ d'un proton, ce dernier ion conduit à l'un des deux carbures éthyléniques dont les formules ont été indiquées plus haut.

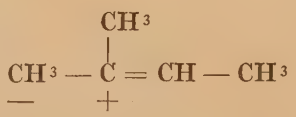
Le proton libéré peut de nouveau entrer en jeu et cette réaction doit être catalysée par des substances qui fournissent des protons.

Les deux produits formés constituent le di-isobutylène obtenu dans le « cold acid process ». Ces deux éthyléniques, plus l'isobutylène seront maintenant les produits de départ pour la formation des hydrocarbures en C^{12} ou C^{16} par le même cycle des réactions.

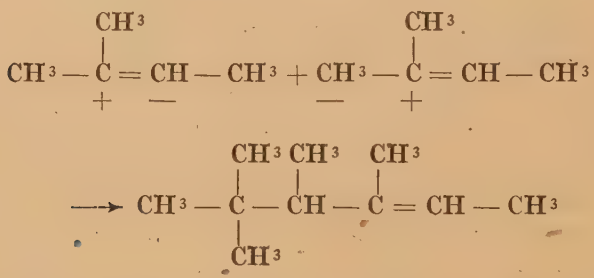
E. Bergmann ([57]), rappelle que dans certains cas les dimères peuvent être formés en absence de protons (chlorure stannique Na métallique, Iode comme catalyseurs).

Par contre, G.-M. Kline et N.-L. Drake proposent le méca-

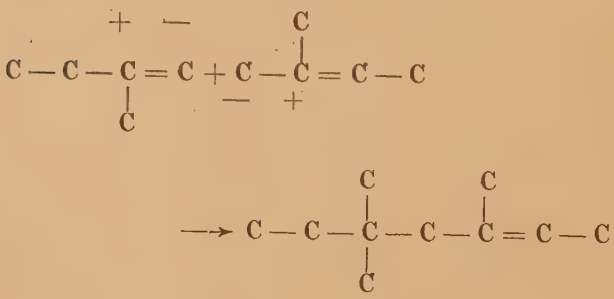
nisme suivant : le 2-méthyl-butène-2 obtenu par déshydratation du méthylisopropylcarbinol agit comme s'il était activé de la façon suivante :



les signes positifs et négatifs indiquent l'électronégativité relative d'après Kharasch ([58]). L'addition de ces parties à la double liaison d'une même molécule non activée, conduit au 3, 4, 5, 5-tetramethyl-hexène-2 :



tandis que l'addition sur une molécule de 2-méthyl-butène-1 (isomère obtenu à côté du 2 méthyl-butène-2 dans la déshydratation du pentanol), conduit au 3, 5, 5-triméthylheptène-2.



Isomérisation.

A l'hydratation et à la polymérisation, s'ajoute encore une isomérisation du carbure par migration prototropique. On peut également la supposer subordonnée à l'existence d'un sulfate acide. Celui-ci peut subir une scission spontanée par le départ

d'un atome d'hydrogène plus mobile que celui qui s'est fixé dans la première étape :

$$R-CH=CH-CHR^1R^2 + SO^4H^2$$
$$\longrightarrow R-CH^2-CH(OSO^3H)-CHR^1R^2$$
$$\longrightarrow SO^4H^2 + R-CH^2-CH=CR^1R^2$$

Cette isomérisation est fréquente à température élevée, mais elle ne semble pas avoir été signalée à température ordinaire. Le présent travail en indique un exemple. On a même signalé des isomérisations avec changement dans le squelette carboné (exemple, p. 24).

Avec un acide sulfurique très concentré, les phénomènes peuvent se compliquer encore. Il existe des oxydations par l'acide sulfurique, dont fait preuve le dégagement de gaz sulfureux.

Hydropolymérisation.

On a constaté une hydrogénation qui accompagne la polymérisation. Cette hydrogénation se fait au dépens d'une autre molécule organique qui devient non saturée. Ce phénomène est appelé « hydropolymérisation » et a été observé pour la première fois par Ormandy et Craven ([50]). Ils obtiennent trois produits différents à partir de l'acide sulfurique concentré et différents hydrocarbures éthyléniques.

1° Une huile surnageante, absorbant peu de brome. Une partie de cette huile peut être retenue dans l'acide très visqueux, une extraction au pentane enlève cette huile.

2° Les « Wash Oils ». L'acide sulfurique est maintenant dilué par de l'eau et on extrait au pentane de nouveau. L'huile obtenue cette fois-ci, appelée « Wash oils », absorbe du brome en grande quantité et possède un indice de réfraction élevé. Ces « Wash oils » ne sont obtenues que par dilution et ne peuvent pas être extraites par des solvants de l'acide sulfurique concentré, il semble que ces wash oils soient en combinaison avec l'acide sulfurique, peut-être sous forme de sulfate acide.

3° Enfin, une hydrolyse complète permet d'obtenir de l'alcool.

Pour l'éthylène et un acide à 98%, Ormandy et Craven ont

obtenu un large pourcentage d'alcool mais pas d'huile saturée on non saturée. Par contre, avec le propylène, les butènes et les pentènes, ils ont obtenu 90% des deux espèces d'huiles et pratiquement pas d'alcool. Avec un acide à 80% et le propylène, ils ont obtenu 24% sous forme d'huile saturée et 62% sous forme d'alcool. Avec les pentènes, ils n'ont pas pu préparer les alcools, ils n'ont obtenu que les polymères.

Synthèses complexes.

Enfin, les phénomènes se compliquent encore lorsque le carbure étudié se trouve en présence d'autres carbures. Avec d'autres éthyléniques on observe la *polymérisation mixte*. Une molécule d'un carbure éthylénique au lieu de se combiner avec une deuxième molécule identique, réagit avec un autre carbure éthylénique. Par exemple, l'isobutène réagit avec un butène normal pour fournir un dimère croisé ou co-dimère.

L'isobutène et les butènes normaux par déshydratation du butanol-2 fournissent les carbures suivants :

2,2,3-triméthylpentène-3 $C=C(C)-C(C)-C-C$

2,3,4-triméthylpentène-1 $C-C(C)-C(C)=C-C$

Le dernier est un produit de réarrangement.

La fixation des carbures éthyléniques sur les carbures benzéniques est connue depuis bien longtemps [29][30][59-a] :

$$C^6H^6 + R-CH=CH^2 \xrightarrow{SO^4H^2} C^6H^5-CH(CH^3)-R$$

Récemment, cette réaction d'addition a été généralisée et étendue aux carbures saturés ramifiés par Ipatieff [59]. Il y a là une synthèse industrielle possible de carburants légers. La réaction principale est :

$$C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m} \longrightarrow C_{n+m}H_{2(m+n+1)}$$

On a trouvé que dans la réaction d'un carbure saturé sur un éthylénique, ce dernier peut être sous forme monomère, polymère ou copolymère, les produits obtenus sont presque identiques.

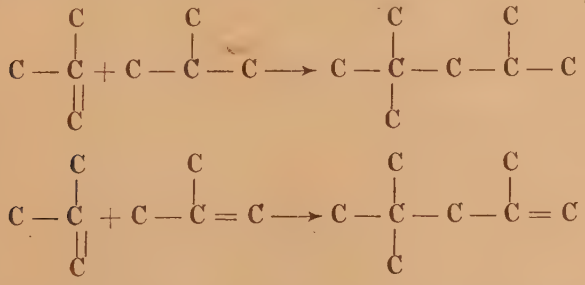
On conclut que la dépolymérisation des polymères doit avoir lieu. En plus, des carbures éthyléniques ramifiés et normaux conduisent aux mêmes produits, donc il y a aussi isomérisation.

L'huile qui se sépare quand on agite le di-isobutène avec l'acide sulfurique montre des propriétés très voisines de celles obtenues dans la condensation du di-isobutène avec l'isobutane. Ces deux huiles ont dû être formées par hydropolymérisation ([51]). L'acide phosphorique ne présente pas cette réaction.

Dans la réaction de condensation entre les butènes et l'isobutane, la présence de butadiène jusqu'à 22% n'influe pas sur la composition des produits formés. Le rendement est augmenté : il faut en conclure que le butadiène a été hydrogéné aux dépens de l'isobutane, le premier conduisant à un butène-n, le deuxième à l'isobutène. Et ces deux derniers entrent en réaction avec l'isobutane ([51]).

Quand on fait réagir le propène avec l'isobutane (qui ne devrait fournir que des carbures en C^7), on trouve à côté d'autres iso-octanes des quantités appréciables de 2, 3, 4-triméthylpentane ([51]). Ce dernier est un produit primaire de la condensation isobutène-isobutane. Donc l'isobutène a été formé à partir de l'isobutane par *déshydrogénation*, et en même temps, le propène a été hydrogéné en propane. L'isobutène obtenu a réagi avec l'isobutane pour donner l'iso-octane.

Le produit principal de la condensation isobutène-isobutane, le 2, 2, 4-triméthylpentane, possède la même structure que le di-isobutène, et Birch et Dunstan ([51]) croient que le mécanisme doit être analogue à celui de Whitmore ([56]).

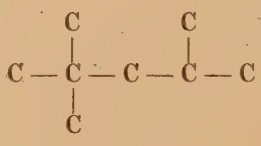


Ces polymérisations sont, en général, trop complexes pour qu'on puisse mettre en évidence une reversibilité. Cependant, nous avons déjà signalé différentes *scissions*. Ainsi dans la condensation d'un carbure saturé avec un éthylénique, on est

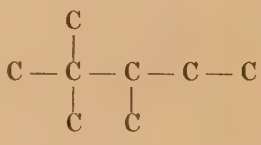
obligé d'admettre une dépolymérisation quand l'éthylénique est initialement sous forme de polymère. Schmitz-Dumont ([60]) a aussi constaté la dépolymérisation de bis-tolyléthylène, et de bis-anisylphenyléthylène quand ils sont dissous dans l'acide concentré. Ipatieff et d'autres auteurs les envisagent également.

On a même indiqué des scissions de carbures saturés, ce qui représente un véritable cracking à froid. On a constaté que plusieurs hydrocarbures isolés (formés par addition d'un carbure saturé et éthylénique). agités avec l'acide sulfurique concentré, sont décomposés à la température ordinaire ([51]). Les produits formés sont des hydrocarbures saturés ramifiés —inférieurs et supérieurs — plus les non saturés analogues aux « wash oils ».

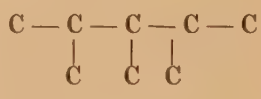
Les 2,2,4-triméthylpentane



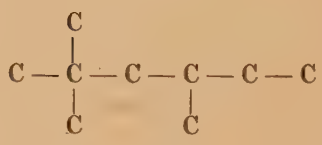
2,2,3- —



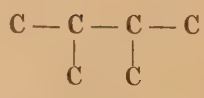
et 2,3,4- —



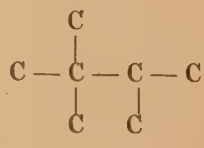
2,2,5-triméthylhexane



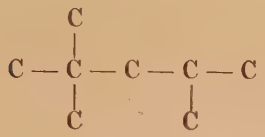
2,3-diméthylbutane



sont décomposés, tandis que le 2,2,3-triméthylbutane et l'isopentane ne sont pas décomposés.



L'isobutène et l'isobutane fournissent le 2,2,4-triméthyl-pentane.



Ce carbure, avec l'acide sulfurique, fournit de l'isobutane en quantité appréciable, et l'acide se colore fortement comme dans le cas de la dissolution de l'isobutène. Ceci montre que la réaction d'addition de l'isobutane sur l'isobutène est réversible. D'ailleurs, dans la couche sulfurique les produits sont semblables à ceux obtenus par l'acide et l'isobutène seuls.

Cette décomposition peut se faire à différents endroits de la molécule et produire des carbures qui réagissent à leur tour. Ainsi :

l'isobutane + butène $\rightleftharpoons$ iso-octane (I)

$\Downarrow\Uparrow$

propène + isopentane

isopentane + butène $\rightleftharpoons$ isononane $\rightleftharpoons$ propène + isohexane

propène + isobutane $\rightleftharpoons$ isoheptanes

propène + isopentane $\rightleftharpoons$ iso-octanes (II) (autres que l'isomère I)

Expérimentalement, on trouve comme produits principaux de la réaction de l'isobutane sur le mélange :

butène-1
butène-2
di-isobutène

le 2,2,4-triméthyl pentane
2,5 di — hexane } iso-octanes
2,4 di — —

2,2,5-triméthyl hexane — iso-nonane

2,3 - diméthyl butane
2 -méthyl pentane } iso-hexane
isopentane.

Nous voyons que les phénomènes peuvent être assez compliqués.

Etude cinétique.

Une étude plus détaillée des phénomènes n'est possible que si l'on choisit des conditions expérimentales telles que la complexité ne soit pas trop grande. Deux problèmes retiennent alors plus spécialement l'attention : la cinétique des réactions et l'influence de la structure des carbures sur l'évolution du système.

Sur l'étude cinétique, seuls quelques résultats préliminaires sont connus (41),(60),(62). Une première difficulté provient du fait que les systèmes à étudier sont hétérogènes. Une autre réside dans la complexité chimique des réactions. Quelques observations sont connues relativement à l'action des catalyseurs (oxyde cuivreux, sels d'argent) (61) (62).

La constatation la plus intéressante est due à Plant et Sidgwick (43). C'est l'accélération autocatalytique de l'absorption des éthyléniques.

Les carbures étudiés sont très nombreux au total. La majorité des travaux porte sur des hydrocarbures gazeux. Quelques séries importantes d'expériences concernent les hexènes.

Conclusion

Malgré l'abondance de travaux, il n'est guère possible d'établir quelques bilans complets, ni de dégager avec une netteté suffisante quelques observations générales.

CHAPITRE II

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES HEXÈNES

EXPÉRIENCES PERSONNELLES

I. Les méthodes.

Dans l'analyse des hydrocarbures, on peut espérer obtenir une séparation des éthyléniques en différents groupes par une action sélective de l'acide sulfurique. Il suffirait pour cela que le seuil d'action soit assez différent pour deux isomères. Il fallait donc étudier les concentrations relativement faibles de l'acide. Dans ce domaine, le rôle de la polymérisation est assez réduit, et c'est l'hydratation qui domine. Peu de renseignements précis se rencontrent dans la bibliographie. Il était donc nécessaire de faire des expériences assez variées et assez nombreuses pour explorer un domaine suffisamment vaste. Cela exige une technique simple, capable de donner de résultats avec des prises d'essai assez faibles.

1° *Matières premières.*

Toutes les expériences ont été faites avec des hexènes. Ce sont des liquides, dont la volatilité n'est pas extrême, et qui sont relativement accessibles. Encore l'équipement réduit du laboratoire et la pénurie de matières premières ont-ils restreint le choix des isomères. Voici les carbures purs sur lesquels nous avons pu opérer.

Hexène-1, tetraméthyléthylène, diméthyl-2,3, butène-1, cyclohexène.

En plus, nous avons eu des carbures constitués par un mélange de deux isomères.

Méthyl-2, pentène-1 et méthyl-2, pentène-2
hexène-2 et hexène-3

Nous désignons par méthyl-2, pentène-2 (1), le mélange des deux isomères.

2° *Techniques utilisées.*

Dans les expériences préliminaires, des quantités de carbure de l'ordre de 1 à 2 cm^3 ont été placées dans des tubes gradués avec de l'acide sulfurique de concentration connue, puis agitées à la main. On note l'action immédiate, puis on observe l'évolution lente ultérieure. Nous avons appliqué cette méthode seulement pour l'hexène-1 et le cyclohexène. Les expériences ultérieures ayant montré que les seuils obtenus étaient différents des seuils observés par agitation mécanique, nous n'avons pas employé cette méthode pour les autres hydrocarbures.

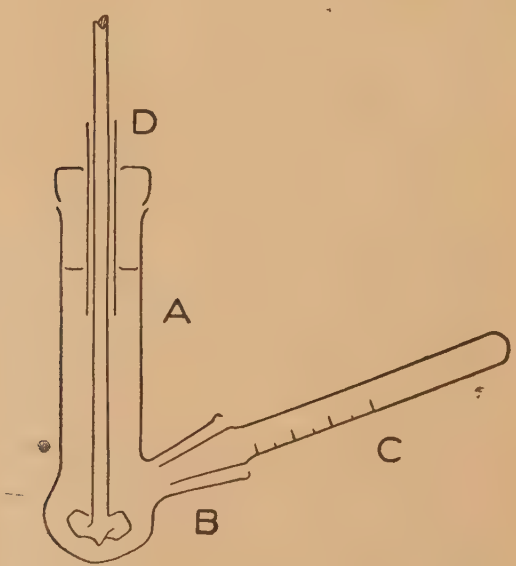


Fig. 1

Dans nos expériences principales, nous avons utilisé une agitation mécanique régulière qui nous a fourni des mesures de vitesse d'absorption du carbure par l'acide. Le dispositif est constitué par un tube-laboratoire droit A de 2 cm. de diamètre (voir fig. 1), sur lequel un rodage B permet d'emboucher un tube gradué C. Les deux tubes font un angle de 80° environ. L'agitation se fait par un tube guide D qui est lubrifié avec de l'acide sulfurique de même concentration que celui qui sert à l'expérience. L'agitateur tourne à la vitesse d'environ 1.500 tours par minute.

Voici la marche des opérations : les quantités mesurées d'hydrocarbure et d'acide sont placées dans le tube laboratoire et l'agitation est mis en marche pendant un temps déterminé. Après arrêt de l'agitation, l'appareil est basculé de manière à faire couler l'acide et l'hydrocarbure dans le tube C. Avec les acides sulfuriques dont la concentration est supérieure à 70%, la viscosité empêche la séparation rapide de deux couches et l'élimination des bulles d'air. C'est pour cette raison que le tube C peut être détaché pour être placé dans une centrifugeuse à main.

3° *Précision des mesures.*

La lecture des volumes, qui sont pour l'hydrocarbure, de 2 à 3 cm^3, est faite à 1/20 cm^3 près. On a ainsi une erreur expérimentale de 2%. Les produits sont d'abord introduits dans le tube C, puis on raccorde B à C et on remet A dans la position verticale. L'acide sulfurique et l'hydrocarbure entrent dans le tube et mouillent les parois. Aussitôt on bascule tout l'appareil pour faire couler l'acide et le carbure dans le tube C. Après 20 à 30 secondes d'attente, on lit les niveaux de l'acide sulfurique et de l'hydrocarbure. Ils déterminent l'état initial au moment $t = 0$. La diminution est de 1 à 0,5 dixième de cm^3.

Le temps de l'agitation a été mesuré à la minute près. Mais il ne représente pas exactement la durée de la réaction. Il se produit, en effet, une erreur systématique pour le temps qui s'écoule entre l'arrêt de l'agitation et la lecture des niveaux. Le transvasement et la centrifugation durent environ 2 minutes pour la plupart des essais. Mais certaines émulsions sont plus stables. Il faut alors compter 3 minutes. L'erreur n'est cependant pas très grande puisque l'arrêt de l'agitation et le début immédiat de la décantation ralentissent beaucoup les phénomènes. Nous avons donc renoncé à toute correction.

4° *Variables indépendantes.*

Les paramètres expérimentaux dont dépend le phénomène, sont nombreux. Nous avons fait varier les suivants :

nature du carbure éthylénique,
température,
concentration de l'acide,
volumes relatifs d'acide et de carbure.

La vitesse d'agitation, par contre, a été maintenue parfaitement constante dans toutes les expériences. Les expériences ont été faites généralement à deux températures différentes. L'une était la température du laboratoire, rendue plus constante par un bain d'eau. Dans quelques cas, un thermostat simple a été construit au moyen d'un régulateur à toluene, d'un relais et d'une lampe qui sert pour la chauffe. Une agitation suffisante de l'eau a été assurée par barbotage d'air. La deuxième température était obtenue par la glace fondante.

Les concentrations de l'acide ont été déterminées par la densité, mesurée au pycnomètre. Elles ont été vérifiées par des titrages à la soude. Elles ont varié entre 45% et 80% en poids de SO^4H^2 pour 100 gr. de solution.

Les volumes relatifs ont varié entre des limites assez étroites, fixées par les dimensions de l'appareil. Le volume total étant de 7 ou 6 cm^3 (suivant le tube employé), les expériences ont été effectuées avec 3, 4 ou 5 cm^3 d'acide et 3, 2 ou 1 cm^3 d'hydrocarbure respectivement.

Pour que les mesures de vitesse aient une signification cinétique précise, il faudrait que le volume relatif de l'acide soit très grand. Alors sa concentration serait pratiquement constante. Cette condition n'est pas réalisée avec la technique utilisée. Ainsi nos mesures de vitesse ne fournissent qu'une indication empirique, mais celle-ci est bien définie expérimentalement, et les variations de vitesse en fonction de différents paramètres ont une signification réelle.

5° *Etude des produits formés.*

La composition de la phase aqueuse a été étudiée soit par titrage acidimétrique, soit par mesure de la densité. La concordance des deux méthodes prouve que souvent cette phase ne contient pas de quantités appréciables de corps autres que

l'eau et l'acide. C'est surtout le cas quand il y a formation de trois couches.

Lorsqu'elle contient en plus du sulfate d'alcoyle, on provoque l'hydrolyse par chauffage en milieu alcalin pendant trois heures, et l'on titre de nouveau. L'alcali consommé donne la quantité d'ester.

Les phases organiques sont lavées à l'eau. Cette eau est éventuellement titrée en vue de la détermination de l'acide sulfurique ou de l'ester sulfurique. Le produit organique restant est distillé. Les fractions constituées par des carbures sont examinées par leurs constantes, leur indice de brome et surtout par le spectre Raman.

II. Les résultats d'ensemble.

Etude cinétique.

L'observation directe du déplacement du niveau permet de tracer les courbes des volumes d'hydrocarbure absorbé en fonction du temps. Souvent le phénomène est représenté par une droite, jusqu'au voisinage immédiat de l'absorption totale du carbure par l'acide. (Voir fig. 4 p. 43). La vitesse observée est donc grossièrement constante. La pente de la droite va en diminuant quand la concentration de l'acide devient plus faible, et l'on arrive ainsi à un seuil assez bien défini, en dessous duquel l'action de l'acide est imperceptible. Ce seuil présente les valeurs suivantes pour les carbures étudiés.

hexène-1	70% à 20°	75% à 0°
hexène-2,3.	70	73
cyclohexène.....	60	67
méthyl-2, pentène-2 (1).	45	50
tetraméthyléthylène ...	50	48
diméthyl-2,3, butène-1..	50	47

Les vitesses d'absorption, mesurées par la partie moyenne de la droite, décroissent lorsque la concentration de l'acide diminue. Cette décroissance est du même ordre de grandeur pour les différents carbures. Une variation de 10 unités de vitesse (10^{-3} cm^3 par minute), exige un changement de 1 à 2% dans la concentration de l'acide à 0°. (Voir graphique 2). La décroissance est plus forte à 20° (2 à 4%). C'est pourquoi les

courbes de vitesses relatives aux différentes températures peuvent se rejoindre dans le domaine des acides très concentrés (hexène-1 à 0° et 18° pour un acide à 80%).

Les deux hexènes linéaires ne se distinguent pratiquement pas dans leurs vitesses. Les hexènes ramifiés, d'autre part, possèdent des vitesses assez étroitement groupées. Il semble que des acides de concentration faible agissent sur les carbures formant des alcools tertiaires, alors que seuls les acides plus concentrés agissent sur les carbures dont dérivent les alcools secondaires. Le cyclohexène se classe entre les deux groupes, mais plus près des carbures linéaires.

Un abaissement de température, à concentration égale de l'acide, ralentit l'absorption des hydrocarbures. Le seuil d'action sera donc plus élevé à 0° qu'à 20°. Seuls les deux diméthylbutènes se plient imparfaitement à cette règle et méritent une discussion spéciale (voir p. 62).

La discussion précédente suppose une vitesse d'absorption constante. En fait, elle ne l'est pas toujours, même en première approximation. Elle peut augmenter au cours de la réaction, de façon que la courbe prenne une allure autocatalytique (hexène-1, méthyl-2, pentènes).

Le cas des diméthylbutènes est assez curieux et s'éloigne des autres. L'absorption diminue assez rapidement et cesse et la courbe d'absorption devient horizontale. Le volume dissous à la saturation décroît quand la concentration de l'acide diminue. Ceci crée des difficultés pour la mesure de la vitesse initiale de dissolution surtout pour les concentrations faibles. D'autre part, à 0°, il y a plus d'hydrocarbure dissous qu'à 15°.

Le volume relatif de l'acide par rapport au carbure qui a varié de 1 à 6, et qui habituellement était compris entre 2 à 5, a peu d'influence sur la vitesse. C'est assez naturel si l'on se souvient que la vitesse varie peu au cours d'une expérience.

Parmi les catalyseurs, nous avons essayé l'oxyde cuivreux, signalé par Damiens ([61]) dans le cas de l'éthylène. Il ne nous a donné qu'une accélération minime.

Le phénomène se présente effectivement sous forme d'une dissolution progressive de carbure dans l'acide dans le cas de l'hexène-1 et dans celui du cyclohexène. Pour le méthyl-2, pentène-2, (1), au contraire, le phénomène prend un aspect différent, qui ne semble pas avoir été signalé. Il se forme un ensemble de trois couches. Ce fait est remarquable. Nous

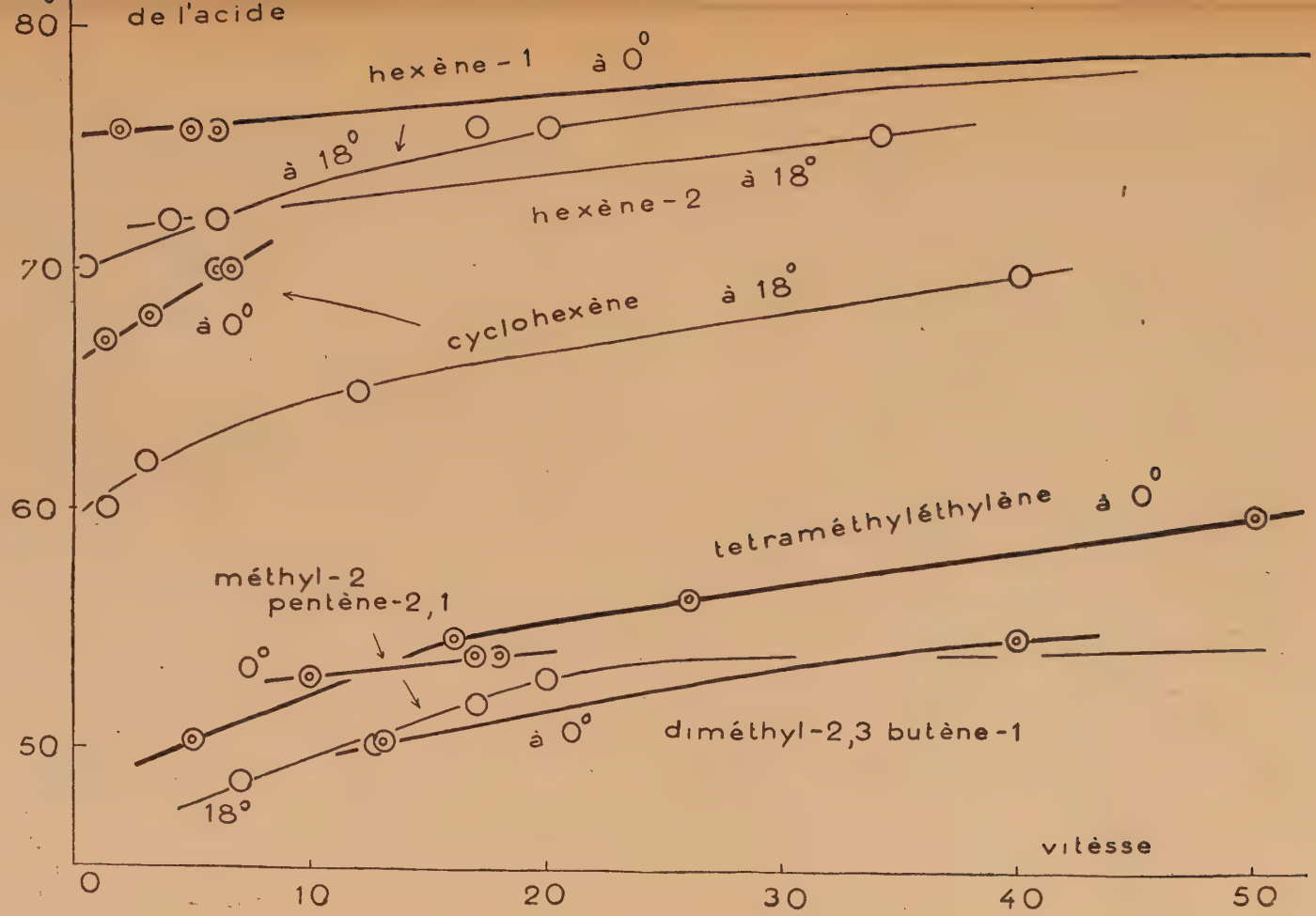

de l'acide
80
70
60
50
hexène-1 à 0°
à 18°
hexène-2 à 18°
à 0°
cyclohexène à 18°
tetraméthyléthylène à 0°
méthyl-2
pentène-2,1
0°
à 0°
diméthyl-2,3 butène-1
18°
vitesse
0
10
20
30
40
50

Fig. 2

n'avons rencontré dans la bibliographie que très peu d'exemples de deux phases organiques en équilibre avec une troisième phase aqueuse. Ce même phénomène a été observé dans le cas du dimethyl-2, 3, butène-1 et de l'hexène-2 (3) ; mais pour ce dernier, la séparation de la couche intermédiaire nécessite une centrifugation poussée. Au contraire, cette couche se sépare très facilement dans le cas du méthyl-2, pentène-2 (1).

Au lieu de la courbe simple — hydrocarbure absorbé en fonction du temps — nous avons tracé celle des trois niveaux :

Interface acide, couche intermédiaire.

— couche intermédiaire, hydrocarbure.

Niveau supérieur de la couche hydrocarbure. (Voir fig. 3).

BD est la courbe obtenue en portant en ordonnée le volume total.

CG est la courbe obtenue en portant en ordonnée le volume d'acide sulfurique, c'est-à-dire la couche inférieure.

AD est celle obtenue en portant en ordonnée le niveau supérieur de la couche intermédiaire.

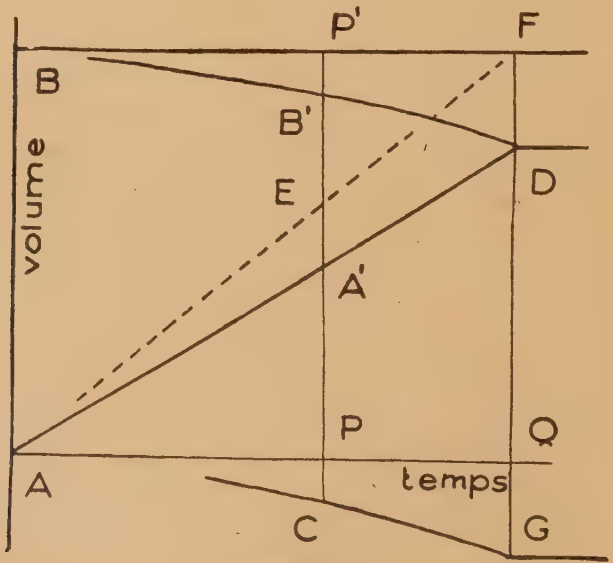


Fig. 3

Sur nos diagrammes ordinaires (fig. 4, p. 43), nous avons porté en ordonnée la diminution du volume du carbure en fonc-

tion du temps, c'est-à-dire au temps t = P le volume de l'hydrocarbure est de A'B' et la diminution de volume est AB-A'B', qui est égale à PA' + B'P'.

Au temps t = Q A'B' = O donc PA' + B'P' est devenu QD + DF = AB.

Nos courbes antérieures sont les lieux des points tels que E, définis par PE = PA' + P'B' l'augmentation du volume des couches inférieures plus la diminution du volume total.

La courbe CG qui donne le niveau inférieur de la couche intermédiaire, ne commence pas dès l'origine et quand on atteint le temps Q où tout l'hydrocarbure est dissous, le volume ne change plus et la courbe devient horizontale, ainsi que la courbe BD. Donc, si nous trouvons le point G, qui marque la brisure de la courbe CG, nous pouvons déterminer le point F. La ligne AF sera approximativement la courbe qui nous donnera la vitesse d'absorption.

Cette méthode graphique nous a servi pour un cas particulier très curieux. Le méthyl-2, pentène-2, avec un acide de concentration inférieure à 53%, mais nettement supérieur au seuil, semble presque ne pas réagir à première vue. En fait, la couche d'hydrocarbure diminue d'abord, puis augmente jusqu'à un palier final. A ce moment, l'étude du produit montre que ce n'est plus l'hydrocarbure initial, mais un mélange du type de la couche intermédiaire, sans qu'il y ait pourtant jamais formation de trois phases.

L'interface entre l'acide et la phase organique permet encore de tracer une courbe CG qui se termine en un palier. On peut donc encore déterminer approximativement un point F, et par lui la droite AF qui représente la vitesse d'absorption de l'hydrocarbure. (Voir l'étude détaillée pp. 50-53).

C'est dans ce cas particulier que nous avons pu faire des dosages des différents constituants de cette couche organique. Les constituants trouvés ont été l'hydrocarbure, l'alcool, le sulfate acide, l'acide sulfurique, et l'eau (pp. 55-60).

Nature de produits obtenus.

La formation de polymères a été observée pour l'hexène-1 et le cyclohexène dans les expériences avec des concentrations d'acide supérieures à 80%. C'est un phénomène assez lent

avec un acide de cette concentration. Pour le cyclohexène, le dégagement de gaz sulfureux a été observé .

Pour les autres hydrocarbures, les expériences ont été effectuées avec des acides de 45 à 70%. A ces concentrations, la polymérisation n'intervient pratiquement pas. La formation d'alcool par hydratation a été mise en évidence pour tous les hydrocarbures. Les alcools se séparent par dilution de la couche d'acide sulfurique ou de la couche intermédiaire pour le méthyl-2, pentène-2 (1). L'alcool séparé est caractérisé par son point d'ébullition, sa densité et son indice de réfraction. Il ne semble pas que nous ayons obtenu des mélanges d'isomères. Cependant, les quantités sur lesquelles ont porté nos expériences sont trop faibles pour que nous puissions être très affirmatif.

Le sulfate acide a été mis en évidence indirectement pour l'hexène-1 et le méthyl-2, pentène-2 (1). Le sel de baryum a été préparé pour l'hexène-1. (Voir chapitre III).

La libération des produits organiques par addition d'eau ne nous a jamais redonné d'hexène dans les cas des carbures à seuil élevé, mais seulement avec les carbures qui correspondent à un alcool tertiaire.

Le carbure isolé après une dissolution incomplète était généralement le produit initial inattaqué. Son étude était particulièrement utile dans le cas des mélanges. La comparaison de son spectre Raman avec celui du mélange initial permet de constater lequel des deux constituants est le plus facilement attaqué. Ainsi dans l'hexène-2 (3), c'est l'isomère *cis* qui disparaît plus vite.

Cette conclusion, pourtant, peut être quelquefois incertaine. Elle suppose qu'il ne se produit pas d'isomérisation. Cette isomérisation a été constatée dans le cas de diméthyl-2,3 butène-1, qui paraît peu attaqué par l'acide si l'on se borne à noter les variations de volume, mais qui est, en réalité, transformé en tetraméthyléthylène.

Interprétation des phénomènes.

Nos expériences viennent étendre sensiblement les résultats précédemment acquis, surtout dans le domaine des faibles concentrations d'acide, et malgré leur caractère sommaire elles apportent de nombreuses précisions nouvelles. Leur ensemble confirme l'interprétation générale des phénomènes, telle qu'elle

résultait de la bibliographie. Il faut envisager trois étapes successives : dissolution physique de l'hydrocarbure, formation reversible de sulfate acide, évolution ultérieure de cet ester, le plus souvent par une réaction d'hydrolyse qui forme l'alcool.

La grandeur qu'atteignent directement les expériences cinétiques est surtout la vitesse de dissolution. Ce phénomène hétérogène doit être fortement accéléré par une violente agitation. Effectivement, dans nos essais préliminaires par agitation manuelle, la vitesse devient négligeable quand la concentration de l'acide tombe en dessous de 83%, alors que le seuil est abaissé à 70% par l'agitation mécanique.

La vitesse devrait ralentir lorsqu'on approche de la saturation. Or, le plus souvent, elle reste grossièrement constante. Ceci est possible dans deux cas. Ou la saturation correspond à une teneur bien supérieure à celle qu'on peut atteindre dans nos expériences, ou le carbure dissous est consommé à mesure par une réaction chimique. C'est la deuxième hypothèse qui est probable. La saturation physique correspond à une teneur faible, mais l'action de SO^4H^2, rapide, empêche la saturation de se produire.

Une autre observation indique que ce n'est pas la réaction de l'acide sulfurique que saisit l'étude cinétique. Cette réaction aurait une vitesse proportionnelle à la concentration de l'acide. Or, l'augmentation de vitesse réellement observée en fonction de cette concentration est beaucoup plus forte. C'est bien plutôt le phénomène hétérogène de la dissolution qui est accéléré par l'acide.

Le sulfate acide formé est insoluble dans le carbure, mais soluble dans la phase aqueuse. Quand l'hydrolyse a formé une quantité appréciable d'alcool hexylique, peu soluble dans l'eau, mais pouvant dissoudre une petite quantité d'eau, celui-ci peut former avec cette eau une deuxième phase organique, non miscible au carbure. C'est du moins là l'interprétation la plus simple qu'on puisse donner à l'existence des trois phases que nous avons observées. Alors le sulfate acide est plus soluble dans cette phase contenant l'alcool que dans la couche inférieure qui effectivement ne contient que de l'eau et de l'acide sulfurique lorsqu'il existe une couche intermédiaire.

L'effet autocatalytique peut s'interpréter par l'augmentation de la solubilité du carbure, grâce à la formation des produits de la réaction, alcool ou sulfate acide.

La réaction chimique qui maintient au-dessous de la satu-

ration la teneur en carbure éthylénique est une réaction reversible. Il faut donc que l'équilibre corresponde à une forte proportion d'ester ou que celui-ci soit, à son tour, consommé par les réactions de l'étape suivante, en particulier l'hydrolyse. Les deux conditions sont réalisées dans les dérivés d'alcools secondaires. Elles ne le sont que partiellement dans les dérivés d'alcools tertiaires. On sait, en effet, que les esters de ces derniers sont facilement décomposés, même à une température peu élevée, et que leur deshydratation s'obtient aisément même par un acide peu concentré. L'équilibre favorise donc le carbure plus que le sulfate acide. Si en plus l'hydrolyse est relativement lente, le carbure peut s'accumuler et provoquer un ralentissement de la dissolution.

L'hydrolyse de l'ester est certainement accélérée par une forte concentration de l'acide, puisque d'une part on observe la formation d'alcools à froid, dans les conditions de nos expériences, et que d'autre part nos essais ont vérifié la stabilité assez grande d'un sulfate acide dans un milieu moyennement acide.

Si donc on utilise un acide relativement peu concentré, afin de ralentir l'hydrolyse, et qu'on évite les températures trop basses qui empêcheraient la scission de l'ester, on doit s'attendre à ce que la vitesse de dissolution ne reste pas constante, mais diminue progressivement. C'est ce que nous avons observé dans l'exemple des deux diméthylbutènes. Leurs vitesses de dissolution sont encore constantes à 0°, pour les acides pas trop dilués. Mais les courbes d'absorption ont une forte tendance à s'incurver vers le bas. Cela arrive à 0° pour les acides voisins du seuil, en dessous de 50%, et plus encore à 15°, où l'effet est déjà visible avec l'acide à 60%. Il est très fort à 54%.

Il reste à interpréter l'isomérisation. Elle se produit entre deux carbures qui peuvent se former simultanément par déshydratation du même alcool (cas du diméthyl-isopropylcarbinol) : et qui par conséquent peuvent être tous les deux en équilibre avec le même sulfate acide. Dans des conditions voisines de l'équilibre, les deux carbures se forment dans le rapport p_1/p_2. Leurs vitesses de dissolution sont V_1 et V_2. Il suffit qu'on ait $V_1/V_2 > p_1/p_2$ pour que progressivement le carbure 1 s'isomérise en carbure 2. Or, dans l'exemple présent, le rapport p_1/p_2 dans la préparation de nos carbures par l'acide sulfurique à 120° est voisin de 2/3. Il est peu probable qu'il varie beaucoup en fonction de la température. Le rapport V_1/V_2 à 0°

est de 3 : 1 en faveur du diméthyl-2,3 butène-1. C'est donc lui qui doit se transformer en tetraméthyléthylène. C'est bien ce qu'a donné l'expérience.

III. Etude détaillée des hydrocarbures.

HEXÈNE I

a) *Essais par agitation à la main.*

La dissolution fut rapide dans les tubes contenant les acides à 84, 85... 88%, mais lente pour l'acide à 83%.

b) *Agitation mécanique. Mesure de la vitesse de dissolution.*

Ces mesures ont été effectuées suivant la méthode décrite p. 30. Ici, nous donnons, à titre d'exemple, l'un de nos tableaux des chiffres expérimentaux qui ont servi à trouver la vitesse de dissolution.

L'expérience a été faite avec 4 cm^3 d'acide à 75,8% et 3 cm^3 d'hexène-1, à la température de 18°. Elle correspond à la courbe 4 de la figure 4-I.

Tableau I

Temps min.	Volume H^2SO^4 A	Vol. total H^2SO^4 hexène B	Volume hexène B-A	ΔV	Δt
0	4,05	6,95	2,9		
15	4,15	6,85	2,7	0,20	15
30	4,25	6,70	2,45	0,25	15
45	4,40	6,60	2,20	0,25	15
60	4,70	6,55	1,85	0,35	15
75	4,85	6,50	1,65	0,20	15
90	5,00	6,35	1,35	0,30	15
105	5,20	6,30	1,10	0,25	15
120	5,40	6,25	0,85	0,25	15
135	5,55	6,20	0,65	0,20	15
150	5,80	6,20	0,40	0,25	15
165	5,90	6,20	0,30	0,10	15
180	5,95	6,10	0,15	0,15	15
195	6,05	6,10	0,05	0,05	15
210	6,04	6,06	0,02	0,03	15

Jusqu'à 150 minutes, la vitesse de dissolution est pratiquement constante. Sa moyenne est de 0,017 cm^3 par minute.

La grande variation qu'éprouve le volume total doit être attribuée surtout à une contraction réelle et, peut-être, pour une faible part, à l'évaporation. Voici au tableau suivant, une expérience effectuée avec un acide à 80,9% (5 cm^3) et l'hexène-1 (2 cm^3) à 0°, exp. n° 3.

Tableau II

Temps	A	B	B - A	Δ V	Δ t
0	4,7	6,7	2,0		
10	5,0	6,7	1,7	0,3	10
20	5,5	6,6	1,1	0,6	10
30	6,1	6,3	0,2	0,9	10

La diminution est de 20% du volume d'hydrocarbure en 30 minutes à 0°, tandis que pour l'expérience du tableau I, la diminution est de 30%, la durée de l'expérience étant sept fois plus grande.

Nous avons résumé toutes les expériences dans les diagrammes ci-dessous. Le diagramme I montre l'influence de la température, le diagramme II montre l'influence de la concentration.

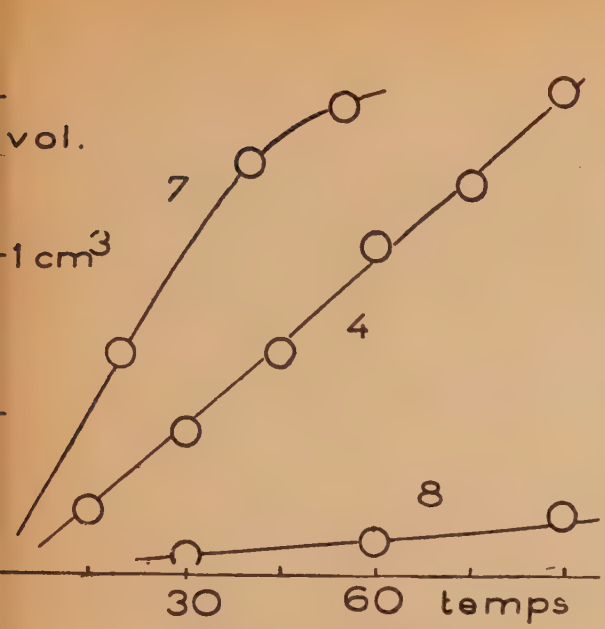
Voici un tableau donnant la vitesse de dissolution pour différentes concentrations et températures.

Tableau III

N° Exp.	Conc. d'acide	Volume d'acide	Volume carbure	Temps	Vitesse moyenne cm^3 min. $\times 1000$	Diag.
1	80,9%	5 cm^3	2 cm^3	18°	80	II, III
2	—	5	2	0°	80	
3	—	5	2	0°	80	III
4	75,8%	4	3	18°	17	I
5	—	5	2	18°	20	
6	—	5	2	18°	17	II, III
7	—	4	2	23°	33	I
8	—	4	2	0°	2	I
9	72%	5	2	18°	6	II
10	70%	5	1	18°	0,5	II
11*	75,8%	5	2	18°	25	III

* 100 mg. Cu^2O.

Fig. 4. — Volume d'hydrocarbure absorbé en fonction du temps



I. Influence de la température

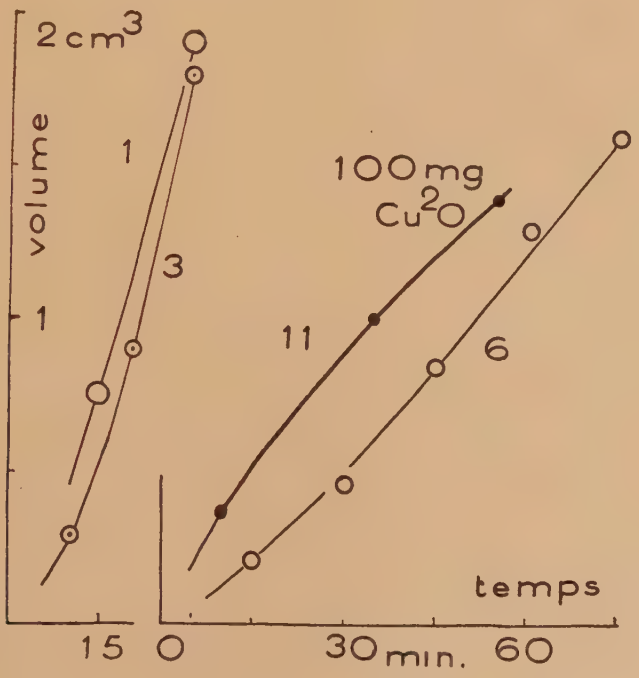
4 cm³ acide à 75,8 %
2 cm³ hexène-1

7 = 23°
4 = 18°
8 = 0°

II. Influence de la concentration de l'acide

t = 18° 5 cm³ d'acide
2 cm³ d'hexène-1

1 = 80,9 %
6 = 75,8 %
9 = 72 %
10 = 70 %



III. Courbes

1 5 cm³ acide à 80,9 % à 18°
3 5 cm³ acide à 80,9 % à 0°
11 5 cm³ acide à 75,8 % à 18° avec 100 mg. Cu^2o
6 5 cm³ acide à 75,8 % à 18° sans catalyseur

La vitesse de dissolution varie avec la concentration de l'acide. Elle augmente avec l'accroissement de la concentration. Avec les acides à 80%, la température n'a pratiquement pas d'influence, les courbes à 0° et à 18° étant presque parallèles. (Diag. III, courbes 1 et 3).

Une autre constatation c'est le caractère autocatalytique des courbes pour l'absorption dans les acides à 80,9% et à 75,8%. Par exemple, pour les expériences suivantes, Δ t étant la même, Δ V augmente assez fortement

Exp. N°	ΔV	ΔT	Exp. N°	ΔV	ΔT	Exp. N°	ΔV	ΔT
	0,7	15		0,3	10		0,4	10
2	0,95	15	3	0,6	10	12	0,9	10
				0,9	10		0,7	10

Nous avons étudié l'influence d'un catalyseur Cu^2O sur la vitesse de dissolution. L'oxyde cuivreux a été préparé par réduction du sulfate de cuivre au moyen du bisulfite, en milieu légèrement acide, suivie par une précipitation par le carbonate de sodium. (Pascal. T. VIII, p. 356). L'addition de ce produit au mélange réactionnel n'a pas grandement augmenté la vitesse de dissolution. Tout au plus, en comparant les expériences sans catalyseur (fig. 4-III), peut-on observer un démarrage plus rapide de la réaction. Comme le catalyseur est altéré après quelques temps, il est bien possible que l'action catalytique soit limitée au début de l'expérience et qu'ensuite la dissolution soit la même que pour une expérience sans catalyseur. Il en résulterait une vitesse plus grande au début et finalement un parallélisme entre les courbes avec et sans catalyseur. Néanmoins, l'adjonction du catalyseur au cours d'une expérience n'a pas modifié l'allure de l'absorption.

Produits formés.

Nous avons fait des expériences qualitatives pour trouver les produits formés. Dans toutes nos expériences, la phase sulfurique était versée dans un erlenmeyer contenant de l'eau. Après quelques temps, il y avait suffisamment de produit sur-

nageant pour pouvoir le distiller. Ce produit a été décanté et mis sur du bicarbonate. Il y avait une vive réaction. Après séjour d'une nuit sur le bicarbonate, les produits neutres restants ont été décantés, puis distillés. Une première distillation sépare l'eau qui passe avant 100°, puis la température monte brusquement à 120° et continue à monter jusqu'à 160° et plus et en même temps, il y a charbonnement dans le ballon à distiller. La fraction passant au-dessus de 120° a été distillée de nouveau et la majorité a passé vers 135° (non corrigé). Cette fraction avait les caractéristiques de l'hexanol :

$$d_4^{16} = 0{,}815 \qquad n_D^{16} = 1{,}4170$$

Les constantes indiquées dans la littérature (Grignard T.V.), sont pour :

l'hexanol-1 d^{20} 0,8204 $n_D^{20} = 1{,}4130$ P.Eb. 157°

l'hexanol-2 d^{20} 0,8287 $n_D^{20} = 1{,}4180$ P.Eb. 139°

Le produit restant avec le bicarbonate était extrait à l'éther, puis distillé. Ici la distillation a été poursuivie jusqu'au bout et nous avons obtenu des fractions à peu près égales.

130° — 150°	$n_D^{16} = 1{,}4180$
150° — 190°	1,4254
190° — 250°	1,4408

La dernière fraction était colorée en jaune.

Howes ([12]), indique que les dimères des hexènes distillent aux environs de 190° à 200°. Dans les expériences par agitation à la main (a), nous avons obtenu une huile surnageante qui s'est séparé spontanément de l'acide, après un séjour de douze heures. Cette huile, distille à 110-150° sous 26 mm. de mercure sans palier. Son indice de réfraction est :

$$n_D^{10} = 1{,}4555.$$

D'après les indications ci-dessous, nous pouvons supposer que c'est le dimère, probablement mélangé avec des polymères supérieurs.

CYCLOHEXÈNE

a) *Essais par agitation à la main.*

Ces essais semblaient indiquer 79% comme le seuil de l'absorption. Les essais ultérieurs montrent que le seuil est de 60%. L'acide ayant absorbé le cyclohexène, par repos laisse surnager une huile visqueuse. Entre l'acide, de couleur ambrée et l'huile transparente, se trouve une région fortement colorée et opaque.

b) *Mesure de la vitesse de dissolution. Agitation mécanique.*

Le tableau IV montre les vitesses pour les différentes concentrations de l'acide.

Tableau IV

Exp. N°	Conc. d'acide	Volume d'acide	Volume carbure	Temp.	Vitesse moyenne cm^3/min. $\times 1000$
13	70%	5 cm^3	2 cm^3	18°	40
14	70	4	2	21,°5	40
15	80	4	2	0°	6
16	70	4	2	0°	0,6
17	68	4	2	0°	3,3
17	68	4	2	0°	3,3
18	67	4	2	0°	1,3
19	65	6	1	18°	12
20	62	6	1	17°	3
21	60	6	1	18°	1,5

L'expérience, pour observer l'effet catalytique du Cu^2O n'a pas pu être réalisée à cause de l'accumulation du catalyseur à l'interface, rendant impossible la lecture des niveaux de l'acide sulfurique et du cyclohexène.

Note. — Le cyclohexène vieilli présente une coloration bleu intense par action de l'acide sulfurique.

Méthyl-2, Pentène-2, Méthyl-2, Pentène-1

Mesure de la vitesse de dissolution.

Le tableau V montre les différentes vitesses pour les concentrations de l'acide de 54 et 53 %.

Tableau V

Exp. N°	Conc. d'acide	Volume d'acide	Volume hydroc.	Temp.	Vitesse moyenne cm^3/min. ×1000
22	54,1 %	5 cm^3	1,5 cm^3	18°	150
23	54,1	5	2	0°	17
24	54,1	3	3	0°	18
25	53	3	2	23°	50-90
26	53	4	2	0°	10-26-18

Quand plusieurs chiffres sont donnés dans la dernière colonne, ce sont les vitesses au commencement, au milieu et à la fin de l'expérience.

Dans l'étude générale, nous avons parlé de la formation d'une couche intermédiaire entre l'hydrocarbure et l'acide sulfurique, donnant trois couches en tout. Cette deuxième couche n'apparaît pas dès le commencement, mais seulement après dissolution d'une certaine fraction de l'hydrocarbure.

(Voir page 48 Tableaux VI et VII).

Sur le diagramme 5, nous remarquons, un effet autocatalytique très net, et de ce fait la vitesse d'absorption augmente au moment où la couche intermédiaire fait son apparition. Aussi, pour l'expérience N°, 25 à 23°, les deux derniers intervalles de temps étant égaux (10 minutes), la quantité d'hydrocarbure absorbé est de 0,6, puis 0,9 cm^3, la différence de 0,3 dépasse largement l'erreur de lecture. Nous verrons dans la suite, que la couche intermédiaire est constituée par de l'hydrocarbure, l'alcool, le

Tableau VI

Exp. N° 24 — 3 cm³ d'acide à 54,1 %.
3 cm³ du méthyl-2, pentène-2, (1) à 0°.

Temps min.	Niveau supérieur de la couche inférieure A	Niveau supérieur de la couche interméd. B	Volume total H^2SO^4 hexène C	Volume de la couche infér. A	Volume de la couche interm. B-A	Volume de l'hexène C-B	Δ V hexène	Δ V couche interm.	Δ t
0	2,95		5,9	2,95		2,95			
25	3,2		5,8	3,2		2,6	— 0,35		25
50	2,75	3,6	5,7	2,75	0,85	2,1	— 0,5	0,85	25
95	2,35	4,2	5,5	2,35	1,85	1,3	— 0,8	1,00	45
125	2,1	4,6	5,45	2,1	2,5	0,85	— 0,45	0,75	30
160	1,95	5,1	5,25	1,95	3,15	0,15	— 0,7	0,65	35

Tableau VII

Exp. N° 25 — 4 cm³ d'acide à 53 %.
2 cm³ du méthyl-2, pentène-2 (1) à 23°.

Temps min.	Niveau supérieur de la couche inférieure A	Niveau supérieur de la couche interméd. B	Volume total H^2SO^4 hexène C	Volume de la couche infér. A	Volume de la couche interm. B-A	Volume de l'hexène C-B	Δ V hexène	Δ V couche interm.	Δ t
0	4,0		5,85	4,0		1,85			
							— 0,25		5
5	4,2		5,8	4,2		1,6			
							— 0,6	0,7	10
15	4,0	4,7	5,7	4,0	0,7	1,0			
							— 0,9	1,1	10
25	3,75	5,55	5,65	3,7	1,8	0,1			

sulfate-acide d'hexyle, l'acide sulfurique et l'eau, et l'effet autocatalytique peut correspondre à une plus grande solubilité du carbure dans cette couche.

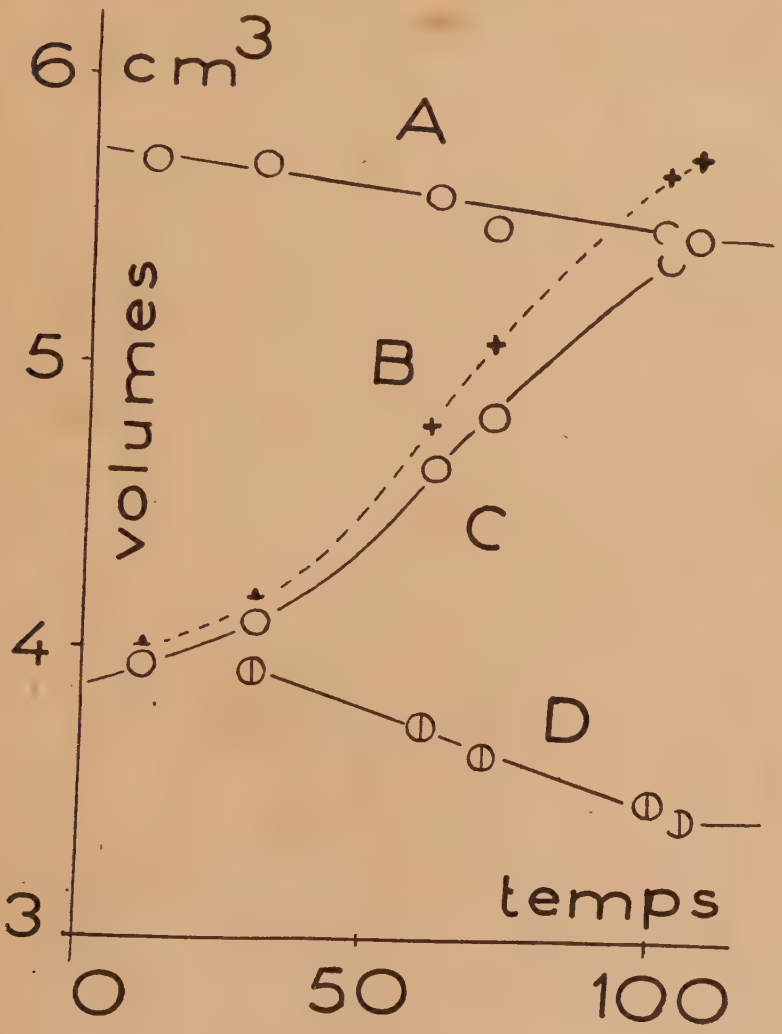


Fig. 5

Exp. N° 26 — 4 cm³ acide à 53 % — 2 cm³ méthyl-2, pentène-2 (1) à 0°

A : volume total
B : courbe carbure absorbé en fonction du temps.
C : niveau supérieur de la couche intermédiaire.
D : volume de la couche inférieure (acide).

Avec les concentrations d'acide inférieures à 53%, il n'y a plus qu'une seule couche supérieure. Au début, cette couche supérieure diminue en volume, comme pour tous les autres carbures, mais après un certain temps *augmente* de volume. Le tableau VIII donne la variation du volume de cette couche supérieure.

Tableau VIII

Temps min.	Volume H^2SO^4	Volume H^2SO^4 hexène	Volume de la couche supérieur	ΔV	Δt
0	3,9	5,85	1,95		
10	4,05	5,75	1,70	—0,25	10
20	3,9	5,7	1,80	0,1	10
30	3,6	5,65	2,05	0,25	10
50	3,35	5,6	2,25	0,2	20
60	2,9	5,5	2,6	0,35	10
90	2,9	5,5	2,6	0	20
105	2,9	5,5	2,6	0	15

Dans ce cas, nous avons employé la représentation graphique décrite p. 36. Les vitesses ainsi déterminées pour différentes concentrations sont données dans le tableau suivant :

Tableau IX

Exp. N°	Conc. d'acide	Volume d'acide	Volume hydroc.	Temp.	Vitesse calc.
27	52%	4 cm^3	2 cm^3	20°5	16
28	50%	4	2	26°	13
29	48,7%	4	2	25°	7

Les deux diagrammes 6 et 7 donnent l'allure des courbes pour l'acide à 52% et à 48,7%.

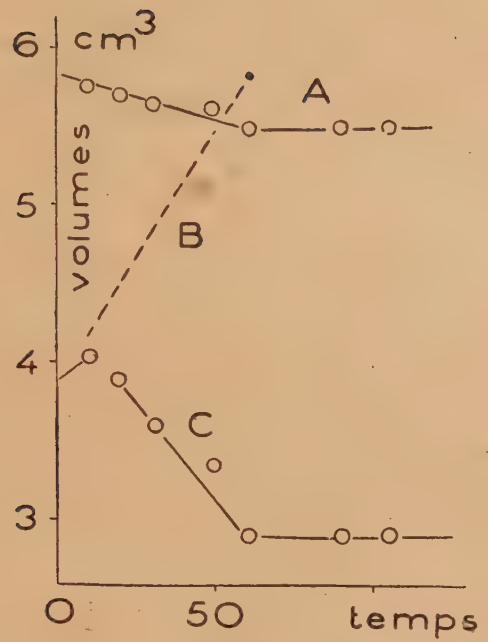


Fig. 6

Exp. N° 27 — 4 cm³ acide à 52 % — t = 20,5°
2 cm³ méthyl-2, pentène-2 (1)

A : volume total.
B : courbe de la vitesse de dissolution.
C : volume de la couche acide.

Produits formés

Expériences de régénération.

4 cm³ d'acide à 54,3% et 4 cm³ de méthyl-2, pentène-2 (1), sont agités, et quand la presque totalité de l'hydrocarbure est dissoute, la couche intermédiaire, séparée par centrifugation, est enlevée au moyen d'une pipette. En faisant trois fois l'opération, nous avons pu obtenir 18,5 cm³ de la couche intermédiaire. Ce produit est dilué par 25 cm³ d'eau et agité vigoureusement. Il se sépare en deux couches. La couche surnageante est séparée, séchée sur le carbonate de potassium, puis distillée. Tout l'ensemble passe entre 55° et 120°. En fractionnant ce produit, nous avons obtenu à peu près 2 cm³ passant entre 50°

et 65°, puis la température a monté brusquement à 118° où elle s'est maintenue (4 cm³ pour ce palier). Le palier de 118 à 120° correspond au point d'ébullition du méthyl-2, pentanol-2, ainsi que l'indiquent la densité et l'indice de réfraction.

$$d_4^{18} = 0{,}810 \qquad n_D^{18} = 1{,}4112$$

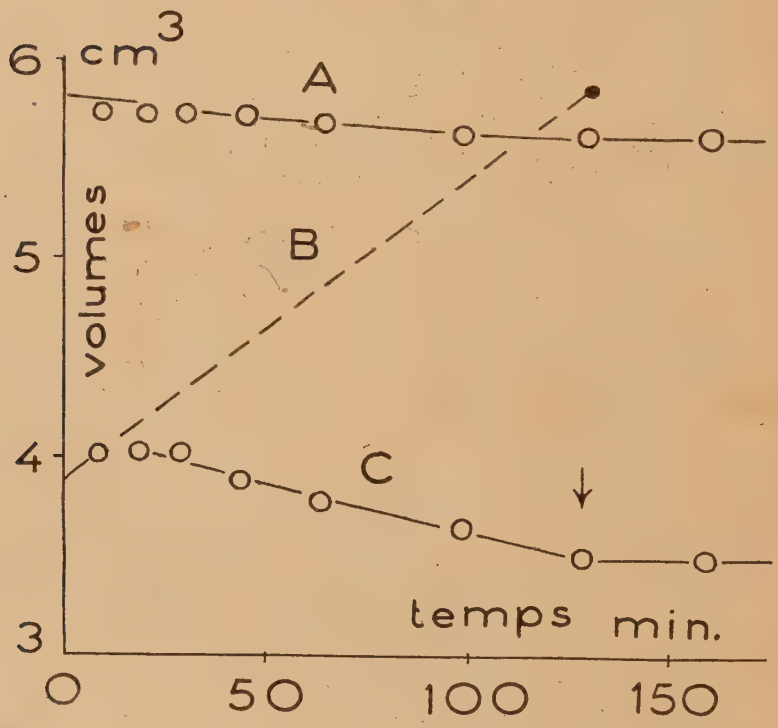


Fig. 7

Exp. N° 29 — 4 cm³ acide à 48,7 % — t = 25°
2 cm³ méthyl-2-pentène-2 (1)

A : volume total.
B : courbe de la vitesse de dissolution.
C : volume de la couche acide.

La réfraction moléculaire trouvée à partir de ces données, est de 31,26 (calculée pour le méthyl-2, pentanol-2 31,44).

Le spectre Raman de la fraction 55 à 65° a été pris et com-

paré avec le spectre du produit initial. Voici les deux spectres comparés :

Avant l'action de l'acide	Après
743	746 f
825 F fl	818-841 m
940 a F fl	911 tf fl
1003 af	1010 tf
1065 F fl	1064 a F
1216 m	1213 tf
1263 af	1264 f
1307 m	1307 m
1354 af	1356 f
1380 m	1384 a F
—	1450-15 F fl
1653 a F ←	1654 f ←
1676 F ←	1678 TF ←

Le rapport des intensités des deux raies éthyléniques 1653 cm^{-1} (méthyl-2, pentène-1) et 1676 (méthyl-2, pentène-2), est changé, la raie 1653 devenant faible à côté du 1676 qui est très forte. Ceci indique que l'absorption du méthyl-2 pentène-1 est plus rapide que celle de méthyl-2, pentène-2, conduisant à l'isomérisation comme dans le cas des diméthyl-butènes (p. 64).

Quand la couche intermédiaire est détruite par addition d'eau, il y a séparation en deux phases. Le diagramme 8 montre le volume de cette deuxième couche, en fonction du nombre de centimètres cubes d'eau ajoutés.

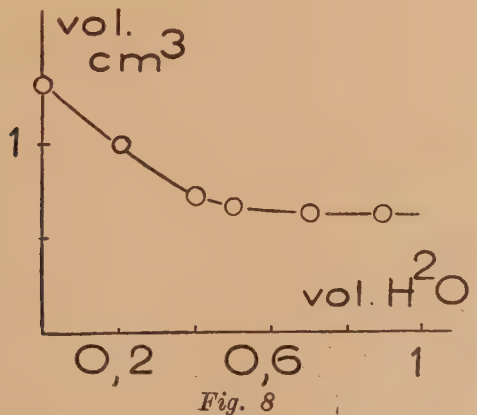


Fig. 8

Volume de la couche intermédiaire en fonction du volume d'eau ajouté

L'addition de 0,6 cm^3 d'eau à 1,3 cm^3 de la couche intermédiaire a réduit à moitié le volume de cette dernière. Pour atteindre le palier inférieur, il a fallu ajouter 0,7 cm^3, soit environ 55% du volume initial. Avant d'atteindre le palier, la couche surnageante contient encore de l'acide sulfurique. Ceci est démontré par l'expérience suivante :

3,9 cm^3 d'acide à 52% (d = 1,425), contenant donc 2.88 gr. SO^4H^2, ont été agitésa vec 2 cm^3 de méthyl-2-pentène-2, (1) jusqu'à dissolution du carbure. Il restait une couche acide de 2,9 cm^3, contenant 1,92 gr. SO^4H^2 déterminé par dosage et 2,6 cm^3 d'une couche organique A (qui est notre couche intermédiaire). Celle-ci, additionnée de 1 cm^3 d'eau, s'est séparée en deux phases, de 1,7 cm^3 chacune. La plus lourde était une solution aqueuse contenant 0,68 gr. SO^4H^2. Dans la couche organique supérieure (B), il reste donc $2,88 - (1,92 + 0,68) = 0,38$ gr. d'acide sulfurique.

Cette couche B a été distillé dans un tout petit appareil. Les premières gouttes ont passé troubles jusqu'à 100°, puis le reste a distillé à haute température : odeur piquante et résidu de goudrons dans le ballon. Nous confirmons que le cm^3 d'eau ajouté n'a pas enlevé tout l'acide sulfurique et celui-ci a catalysé la polymérisation au moment de la distillation.

Par contre, avec d'autres prises d'essais où la couche intermédiaire a été lavée avec beaucoup d'eau, la distillation fournit de l'hydrocarbure, puis de l'alcool à un palier nette à 117-119°, sans formation de résidus goudronneux.

Cette élimination difficile de l'acide sulfurique par l'eau, prouve que celui-ci n'est pas contenu comme tel dans la phase organique, mais sous forme de sulfate acide d'hexyle. Cette conclusion a pu être précisée par les expériences suivantes.

La formation d'une seule phase organique pour les expériences à des concentrations de l'acide inférieures à 53%, nous ont permis d'effectuer des dosages des différents constituants et de démontrer la présence du sulfate acide. Dans les expériences normales, si on peut dire, la présence de trois couches ne permet pas le dosage des différents constituants à cause du faible volume de la couche intermédiaire au commencement et de la couche supérieure à la fin de l'expérience. Avec une seule couche, le volume est suffisamment grand pour permettre la mesure de la densité et le dosage des autres constituants.

La mesure de la densité permet de calculer le poids de la cou-

che supérieure. Une mesure de l'indice de brome donne le poids de l'hydrocarbure libre dans cette couche.

La couche inférieure est constituée par de l'acide sulfurique. Ceci est démontré par la concordance des concentrations trouvées par un dosage acidimétrique, d'une part, et par la densité d'autre part. Donc la diminution des concentrations en acide sulfurique de la couche inférieure au cours de l'expérience nous donne le poids de l'acide sulfurique passé à la couche supérieure.

De la même manière, le poids de l'eau ayant passé dans la couche supérieure peut être calculé.

Mais nous ne trouverons pas dans la couche supérieure ces quantités de l'acide et de l'eau intégralement sous forme libre. Une partie de l'acide a été employée pour la formation du sulfate acide, l'autre partie reste libre. Une partie de l'eau a été employée pour l'hydrolyse du sulfate acide d'hexyle pour former l'alcool hexylique, l'autre partie restant libre.

Nous poserons :

α cm^3 NaOH n/10 correspond à l'acide libre.

β cm^3 NaOH n/10 correspond au sulfate acide d'hexyle.

$\alpha + \beta = \gamma$ cm^3 NaOH est égale au nombre de cm^3 de NaOH consommé pour neutraliser toute l'acidité de la couche supérieure.

Le sulfate acide d'hexyle $C^6H^{13}OSO^3H$ par hydrolyse donne l'alcool hexylique et l'acide sulfurique.

Donc après l'hydrolyse, il faudrait :

$$\alpha + 2\,\beta = \chi \text{ cm}^3 \text{ de NaOH n/10}$$

χ peut être déterminé de façon directe. Après avoir déterminé γ, nous ajoutons un excès connu de NaOH et faisons bouillir, puis après refroidissement, nous dosons en retour par l'acide chlorhydrique n/10. Nous pouvons, d'autre part, déterminer χ d'une façon indirecte, puisque nous connaissons le poids de l'acide sulfurique ayant passé dans la couche supérieure. Nous pouvons calculer à combien de cm^3 de NaOH il correspond. La valeur obtenue doit être corrigée, car elle indique une trop grande différence. A l'état initial, l'appareil étant basculé une fois pour mouiller la paroi, l'acide adhère sous forme d'une couche mince, tandis qu'à la fin de l'expérience, il y a une

émulsion et des gouttelettes projetées dans la partie supérieure de l'appareil. L'acide retenue à la fin de l'expérience est en quantité plus grande qu'au commencement. Le tube laboratoire est lavé par l'eau au début, puis à la fin d'une expérience les eaux de lavage sont ensuite dosées et la différence entre les deux est d'environ 4 cm³ de NaOH n/10.

Les deux valeurs obtenues pour χ concordent à 10% près, comme le montrent les chiffres suivants pour plusieurs expériences. La technique utilisée ne permet pas d'atteindre mieux.

χ par hydrolyse	44,6	45,6	70	99	91 cm³ NaOH n/10
calculé	40	40	75	102	98

Nous avons $\beta = \chi - \gamma$, $\alpha = \gamma - \beta$, ce qui nous permet de calculer le poids de l'acide sulfurique libre et le sulfate acide d'hexyle.

Nous pouvons maintenant calculer la quantité d'alcool formé. En effet, la quantité initiale d'hydrocarbure est partagée, après absorption, en trois fractions : celle restée libre (déterminée par l'indice de brome), celle transformée en sulfate acide (calculable grâce à la détermination de ce corps) et celle transformé en alcool, qu'on obtient par différence.

Enfin, connaissant la quantité d'alcool, on peut calculer l'eau employée pour sa formation. Cette quantité d'eau soustraite à la quantité d'eau qui a passé dans la couche supérieure nous donne le poids de l'eau libre dans cette couche.

Ainsi, nous avons calculé tous les constituants :

hydrocarbure	indice de brome.
acide sulfurique	dosage
sulfate acide	—
eau libre	calcul
alcool	—

Voici une expérience :

Etat initial 3,95 cm³ d'acide à 50,3% $d^{15} = 1{,}402$.
1,90 cm³ de méthyl-2, pentène-2 (1) d = 0,684.
son poids est de 1.30 gr.

Agitation pendant 75 minutes à 22°.

Etat final couche supérieure 2,3 cm^3 d = 1,012, poids 2,33 gr.

Couche inférieure (acide) 3,2 cm^3 d = 1,367, correspond à un acide de 46,7 %.

a) *Hydrocarbure* dosé par une solution de bromure-bromate trouvé 0,206 et 0,208 gr. = **0,21** gr.

b) *Acide sulfurique et sulfate acide.*

Dosage de l'acidité.

Par dosage direct, on trouve $\gamma = 87$ cm^3 NaOH pour toute la couche supérieure avant l'hydrolyse.

Après l'hydrolyse on trouve $\chi = 99$ cm^3.

Mesure indirecte de χ.

Initialement, il y avait 3,95 × 1,402 × 50,3 = 2,79 gr.
d'acide et à la fin : 3,2 × 1,367 × 46,7 = 2,04 gr.

dans la couche inférieure. La différence..... 0,75 gr.

est la quantité d'acide sulfurique qui a passé dans la couche supérieure. Elle correspond à 102 cm^3 de NaOH (corrigé de 4 cm^3 de NaOH).

La moyenne entre les deux valeurs de χ est 101 cm^3.

Sulfate acide : $\beta = \chi - \gamma = 101 - 87 = 14$ cm^3 qui correspond à **0,37** gr. de $C^6H^{13}OSO^3H$ et contient 0,18 gr. d'hydrocarbure.

Acide sulfurique : $\alpha = \gamma - \beta = 87 - 14 = 73$ cm^3, qui correspond à **0,51** gr. de H^2SO^4.

c) *Méthyl-2, pentanol-2.*

L'hydrocarbure sous forme libre — 0,21 gr. et l'hydrocarbure sous forme de sulfate acide — 0,18, la somme 0,39 soustraite de 1,30 gr. mis initialement donne 0,91 gr. comme ayant été hydraté pour former **1,10** d'alcool et demande 0,19 gr. H^2O.

d) *H^2O libre.*

La quantité d'eau passée dans la couche supérieure est cal-

culée de la même manière que pour l'acide sulfurique, ce qui donne :

$$3{,}95 \times 1{,}402 \times 49{,}7 = 2{,}75$$
$$3{,}2 \times 1{,}367 \times 52{,}2 = 2{,}28$$
$$0{,}42 \text{ gr.}$$

Nous avons vu que 0,19 gr. d'eau a été consommé pour former l'alcool, donc il nous reste :

$$0{,}47 - 0{,}19 = \mathbf{0{,}28} \text{ fgr. } H^2O \text{ libre}$$

Nous avons en tout : 1,10 gr. méthyl-2, pentanol-2.
0,37 gr. sulfate acide d'hexyle,
0,21 gr. méthyl-2, pentène-2 (1),
0,51 gr. acide sulfurique,
0,28 gr. H^2O.

Le total 2,47 n'est pas trop éloigné du poids réel de la couche supérieure 2,33 gr.

Précision des résultats.

Supposons que dans le cas le plus favorable, nous ayons une erreur de ± 2 cm³ de NaOH n/10 sur les 101 cm³ de χ. De même, pour la valeur de γ une erreur de ± 1 cm³, ce qui donne pour la valeur de $\beta = \chi - \gamma = 14$ cm³, une erreur de ± 2 cm³, soit environ 20%.

Pour $\alpha = (\gamma \pm 1) - (\beta \pm 3) = 73 \pm 4$ cm³, ce qui fait une erreur de 5% environ sur l'acide sulfurique.

L'hydrocarbure libre est dosé avec précision de 2%, ce qui fait sur les 0,21 gr. une erreur de $\pm$ 0,004.

L'hydrocarbure sous forme de sulfate acide est de 0,18 gr. $\pm$ 0,04, ce qui donne une valeur pour le carbure sous forme d'alcool de $(1{,}30 \pm 0{,}03) - (0{,}39 \pm 0{,}044) = 0{,}91 \pm 0{,}074$, soit environ 10% comme erreur.

L'erreur sur l'eau peut atteindre 50%.

Néanmoins, les valeurs trouvées sont voisines pour les expériences de même durée et les divergences expérimentales restent nettement inférieures aux erreurs théoriquement prévisibles.

En employant un thermostat à 22°, nous avons effectué ces dosages après agitation de 30, 45, 60 et 75 minutes. Les résultats sont donnés dans le tableau X.

Tableau X

Constituant	Temps en minutes							
	30	30	45	60	60	60	75	75
Carbure.....	58 **58** 45	61 **61** 47	48 **48** 37	29 **29** 22	34 **34** 26	35 **35** 27	20 **20** 15	21 **21** 16
Sulfate acide ..	19 **42** 14	22 **49** 17	16 **35** 12	12 **26** 10	10 **22** 8	15 **33** 12	22 **47** 17	18 **37** 14
Alcool.....	53 **64** 41	47 **57** 36	66 **80** 51	89 **108** 68	86 **105** 66	80 **97** 61	88 **107** 68	91 **110** 70
Acide.....	**10**	**5**	**25**	**42**	**42**	**36**	**45**	**51**
Eau.....	—	—	—	**7**	**4**	**5**	**24**	**28**

Poids en centigrammes

b
A
c

Poids des différents constituants en fonction du temps :
A = poids absolu du constituant.
b = poids du carbure correspondant.
c = pourcentage de *b* par rapport au carbure initial.

Les chiffres indiqués dans le coin droit supérieur sont les poids de l'hydrocarbure sous forme libre, sulfate acide ou alcool. Dans le coin gauche inférieur sont les pourcentages de ces quantités d'hydrocarbures. Ces pourcentages sont portés en ordonnée dans le diagramme 9.

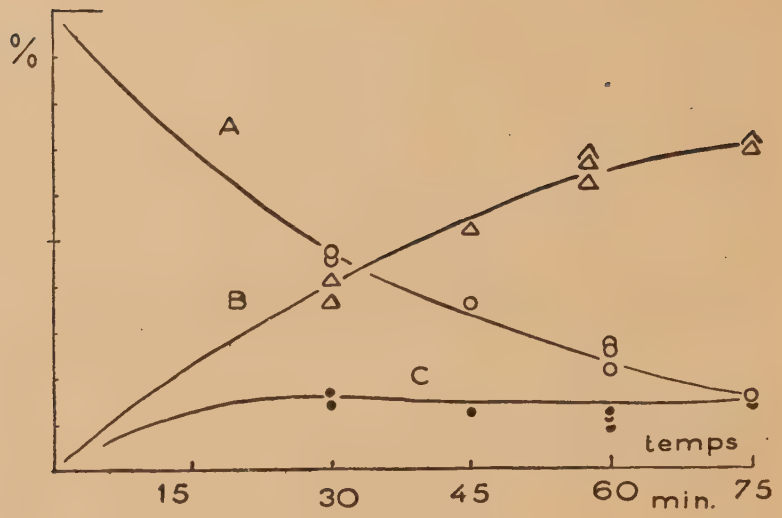


Fig. 9

Pourcentage du méthyl-2-pentène-2 (1) sous forme de
A : carbure libre.
B : alcool.
C : sulfate acide.
en fonction du temps.

HEXÈNE-2 — HEXÈNE-3

Mesure de la vitesse de dissolution.

Le tableau suivant indique les vitesses d'absorption pour les différentes concentrations d'acide.

Tableau XI

Exp. N°	Conc. d'acide	Volume d'acide	Volume hydroc.	Temp.	Vitesse cm^3/min. ×1000
30	75%	4 cm^3	1 cm^3	25°	34
31	75%	4	2	22°	37
32	75%	4	1	0°	37
33	75%	4	2	0°	6
34	73%	4	1	23°	4

Comme pour le méthyl-2, pentène-2 (1), il y avait lieu de rechercher une différence dans les vitesses d'attaque des carvures du mélange. Les isomères de position étaient trop voisins pour qu'on puisse espérer une différence sensible, mais le problème se posait pour les isomères géométriques. Nous avons fait un spectre Raman de l'hydrocarbure restant après dissolution des 2/3. La raie de l'isomère *cis* est devenue une ombre visible à la loupe, mais non pointable sur la machine à diviser. Donc le *cis* est absorbé *plus rapidement que le trans.*

Produits formés.

La libération des produits organiques par dilution de l'acide ayant dissous l'hydrocarbure, a donné une couche surnageante fortement colorée. Cette couche a réagi violemment avec le carbonate de potassium. Après séjour d'une nuit sur le carbonate de potassium, la solution surnageante limpide était transférée dans un petit appareil à distiller. Au bain d'huile montant à 150°, quelques gouttes seulement ont passé avant 100°, et le liquide dans le ballon est devenu une pâte, corps solide mélangé à un corps visqueux. Après refroidissement, en ajoutant de l'eau au résidu l'ensemble s'est liquéfié, et la couche inférieure a été pipetée. En distillant de nouveau, les premières gouttes ont passé à 110° et il y a eu un palier aux environs de 135° (non corrigé), voisin des points d'ébullition de l'hexanol-3 (136°) et de l'hexanol-2 (139°).

Ces observations permettent de conclure à l'existence de sulfate acide d'hexyle. Le sulfate acide ayant réagi avec le carbonate de potassium, son sel de potassium est resté dissous dans l'hexanol (et l'eau). Par distillation de la faible quantité d'eau, la solution est devenue sursaturée et a donné le magma solide. L'addition d'eau a dissous ce sel de potassium et l'hexanol restant a passé à la deuxième distillation.

TETRAMETHYLETHYLENE
DIMETHYL-2,3 BUTENE-1

Mesure de la vitesse de dissolution.

Le tableau XII donne la vitesse initiale de dissolution pour différentes concentrations et températures. Les diagrammes 10-A, 10-B montrent les courbes de dissolution.

Tableau XII

Exp. N°	Conc. d'acide	Volume d'acide	Volume hydroc.	Temp.	Vitesse initiale cm^3/mm. ×1000	Vol. hydr. libre dans l'acide
			Tetraméthyléthylène			
35	60%	5	1	14°	65	0,06 cm^3
36	60%	5	1	0°	50	0,03
37	56,4	5	1	15°	(23)	0,02
38	56,4	5	1	0°	26	0,03
39	54,7	5	1	15°	(13)	
40	45,7	5	1	0°	16	0,04
41	50,3	3	3	0°	10	
			Diméthyl-2,3, butène-1			
42	60	5	1	14	(45)	
43	54,7	4	1	14	(10)	0,04 cm^3
44	54,7	4	1	0	40	
45	50,3	3	3	0	15	

La dernière colonne du tableau indique l'hydrocarbure libre dans la couche acide sulfurique, le dosage étant effectué de la façon suivante : la couche sulfurique est versé directement dans une solution bromure-bromate. Le titrage du brome libéré permet de calculer la quantité d'éthylénique.

L'examen de ce tableau et des graphiques fait ressortir les résultats suivants, dont certains sont assez inattendus.

1° Les deux isomères donnent des résultats très analogues. C'est le diméthyl-2,3, butène-1 qui, à 0°, se dissout le plus vite.

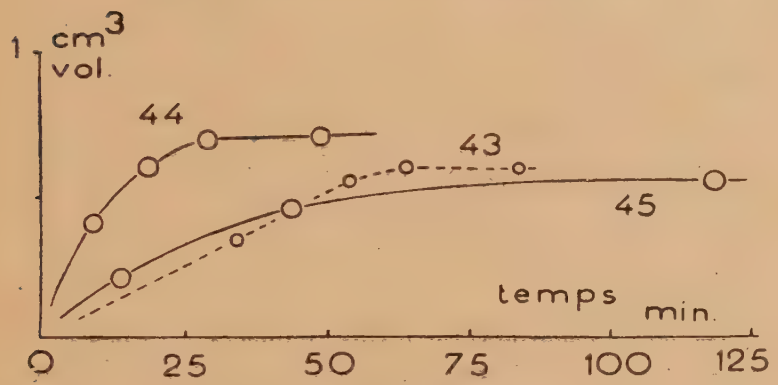
2° Les courbes de dissolution atteignent un palier et cela d'autant plus rapidement que la concentration de l'acide est plus faible. Quand le volume dissous jusqu'au palier est assez grand, la mesure de la vitesse de dissolution est réalisable (cas à 0° pour les concentrations supérieures à 50,3%). Quand le palier est atteint après dissolution de 0,3 à 0,5 cm^3, il est difficile de déterminer la vitesse initiale de dissolution. A 0°, la mesure

de la vitesse de dissolution a pu être effectuée pour certaines concentrations, mais à 15°, la mesure est illusoire pour 50,3 %, à cause du palier, qui est atteint trop rapidement.

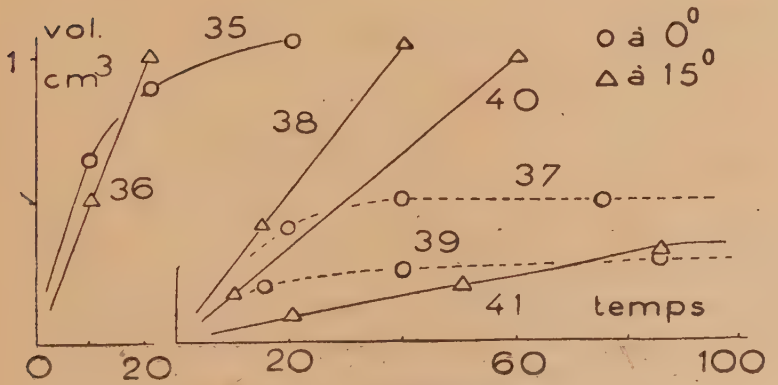
3° Un autre fait curieux, c'est que la vitesse de dissolution plus grande à 0° qu'à 14° pour le diméthyl-2,3,

Fig. 10

Volume de carbure absorbé en fonction du temps



10-A — diméthyl-2, 3, butène-1



10-B — tetraméthyléthylène

butène-1 la concentration étant de 54,7 %. Dans le cas du tetraméthyléthylène, ce renversement semble aussi se produire, mais il pourrait n'être qu'apparent. La décroissance de vitesse dans le cas des acides dilués est, en effet, trop rapide pour que

nous puissions saisir la véritable pente de la tangente à l'origine. Elle pourrait bien, être légèrement supérieure à la vitesse mesurée à 0°, comme pour l'acide à 60%.

Ces observations ont été complétées par les essais suivants :

La solution obtenue à 0° est abandonnée à la température ambiante. En se réchauffant, elle se sépare en deux phases. L'hydrocarbure surnageant se dissout à nouveau par un second refroidissement à 0°.

Le produit qui forme la couche légère au moment de la saturation est bien de l'hydrocarbure éthylénique, comme on peut le vérifier par un indice de brome. La dissolution reprend quand on met le carbure en contact avec de l'acide frais.

La saturation observée correspond à une reversibilité du phénomène. En effet, 1 cm³ de diméthyl-2,3, butanol-2 est dissous dans 4 cm³ d'acide à 54,7%. Au bout de 30 minutes, la solution est diluée dans la solution bromure-bromate. Le dosage du brome absorbé indique qu'il s'est formé 0,195 gr. de carbure éthylénique, ce qui correspond à 30% de l'alcool mis en œuvre.

Dans une autre expérience, 3 cm³ de diméthyl-2,3 butène-1, sont agités pendant 4 heures. avec l'acide à 54,7%. Ce qui surnageait à la fin a été transvasé dans un tube Raman de 1 cm³ et son spectre a été déterminé. Le cliché obtenu avait un fond continu, mais quatre raies ont cependant été repérées. Elles appartenaient toutes au *tetraméthyléthylène*. Voici les raies repérées :

507 cm-¹	f		505 m
691	m	raies de tetra-	691 a F
1394	f	méthyléthylène	1392 a F
1676	m		1676 F

Donc le diméthyl-2,3 butène-1 qui se trouve au contact de l'acide et qui en apparence n'a pas réagi, a été isomérisé.

Cette isomérisation nous incite à essayer si la déshydratation du diméthyl-2,3 butanol-2, qui nous avait fourni les deux carbures est susceptible de former le tetraméthyléthylène seul. C'est à température assez basse avec un acide dilué qu'il fallait tenter l'essai.

En mélangeant 3 cm³ d'acide à 60% avec 3,2 cm³ de l'alcool, on observe la séparation d'un corps qui par distillation, a passé à 73° en grande partie, le reste passant vers 120°. C'est

donc du tetraméthyléthylène (Eb. = 73°). La même préparation a été effectuée à une température entre 30° et 40° par l'acide à 60% et le carbure qui s'est séparé de l'acide a été enlevé aussitôt pour éviter une isomérisation secondaire. Son spectre Raman indique que c'est du tetraméthyléthylène, sinon pur, du moins fortement dominant.

Les expériences à 0° avec un acide à 50,3% ont conduit à un résultat curieux. Pour le diméthyl-2,3 butène-1, le palier est atteint au bout de 100 minutes, mais en continuant l'agitation pendant 4 heures, la dissolution reprend avec la formation de trois couches. Le spectre Raman de l'hydrocarbure surnageant indique un mélange de diméthyl-2,3 butène-1 et de tetraméthyléthylène, avec prédominance de ce dernier. Il y a eu isomérisation déjà signalée plus haut. Mais avec l'acide à 50,3% à 0° elle est lente comme montre l'existence des deux carbures.

On pouvait penser que le tetraméthyléthylène étant formé à la fin en proportion croissante, cette reprise de la dissolution avec formation de la couche intermédiaire devait être attribuée au tetraméthyléthylène. Ce phénomène doit être attribué au diméthyl-2,3, butène-1, car une expérience dans les mêmes conditions avec le tetraméthyléthylène et d'une durée de plus de 7 heures, n'a pas donné les trois couches.

CHAPITRE III

PREPARATION DES HEXÈNES

Hexène-1.

L'hexène-1 a été préparé suivant la méthode de Tiffeneau et de Grignard (66). C'est par action de bromure d'allyle sur le bromure de propyle magnésium.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - MgBr + Br - CH^2 - CH = CH^2 \longrightarrow$$
$$MgBr^2 + CH^3 - (CH^2)^3 - CH = CH^2$$

Détails expérimentaux.

24 gr. de magnésium et 123 gr. de bromure de propyle sont employés pour la formation du magnésien. Après addition de bromure d'allyle, la solution est chauffée doucement au bain-marie pendant une demi-heure pour achever la réaction. Après refroidissement, de l'eau acidulée est ajoutée pour détruire l'excès du magnesien. La solution éthérée et les extraits à l'éther du magma cristallin de bromure de magnésium sont séchés sur le chlorure de calcium, puis distillés, dans une colonne à spirale.

Une première distillation sépare l'éther, puis on recueille la fraction 40 — 70°. Cette dernière est soumise à deux distillations fractionnées et l'on recueille finalement le palier 62 — 64°. Le produit purifié sur du sodium métallique est redistillé encore une fois.

Les constantes, obtenues pour trois échantillons différents, sont les suivantes :

N° 1	d^{11} 0,677	n_D^{11} 1,3930
2	d^{15} 0,674	n_D^{15} 1,3885
3	d^{18} 0,676	n_D^{18} 1,3983

Les valeurs trouvées dans la littérature sont :

d^{15} : 0,67875 n_D^{20} : 1,3821 (Van Risseghem [67]).

Hexène-2 et Hexène-3.

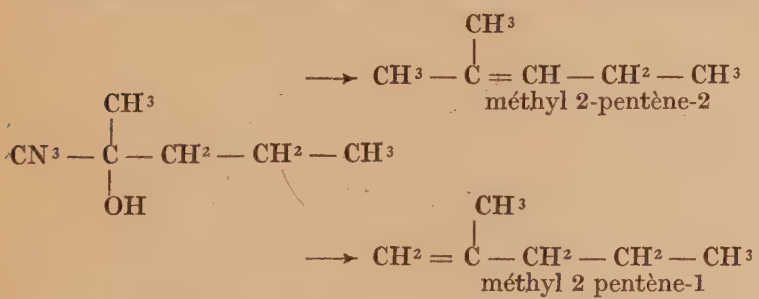
Le mélange de ces deux carbures a été obtenu par déshydratation de l'hexanol-3. Ce dernier a été préparé par action de l'aldehyde propionique sur le bromure de propyle magnésium. La déshydratation a été effectuée avec le sulfate de cuivre anhydre comme catalyseur (Tuot [68]). Le produit obtenu était un mélange des hexènes-2 et-3, cis et trans comme attestent son spectre Raman (raies 1670 et 1655 cm^{-1}). Le spectre observé contient toutes les raies essentielles du mélange des hexènes-2 cis et trans.

$$d^{26} = 0,690 \qquad n_D^{26} = 1,3910$$

Méthyl-2, pentène-2 et méthyl-2, pentène-1.

Ces deux hydrocarbures sont obtenus par déshydratation du méthyl-2, pentanol-2, ce dernier étant préparé par action de l'acétone sur le bromure de propyl-magnésium.

La déshydratation de l'alcool conduit aux deux carbures :



La déshydratation du méthyl-2, pentanol-2, a été effectué de deux manières.

1° Par l'acide sulfurique comme catalyseur. Le produit obtenu avait les caractéristiques suivantes :

$$\text{Eb. } 65\text{-}70^{\circ} \quad d_4^{23} = 0{,}684 \quad n_D^{23} = 1{,}3955$$

Van Risseghem (67) indiqué pour le méthyl-2, pentène-2 pur :

$$d_4^{15} \ 0{,}6915$$

D'après son spectre Raman, le carbure obtenu contient bien le méthyl-2, pentène-2. Il présente, en effet, les principales raies décrites par Van Risseghem (67), en particulier, la fréquence caractéristique 1676 cm-1. Mais il présente, en plus d'autres raies dont plus spécialement celle de fréquence 1653, caractéristique du type $R^2 C = CH^2$. Exemples :

$$C^2H^5 — C(CH^3) = CH^2 \ 1654 \qquad (CH^3)^2 C = CH^2 \ 1652$$

C'est donc le méthyl-2, pentène-1, dont le spectre n'a pas encore été décrit. Voici les principales raies qui lui sont imputables :

701 f
1216 m
1653 a F.

2° Désirant obtenir un isomère pur, nous avons essayé la déshydratation par l'acide p-toluène-sulfonique, qui d'après Van Risseghem doit conduire au méthyl-2-pentène-2 seulement. Nous n'avons pas pu confirmer l'observation de cet auteur. Le spectre Raman du produit obtenu contenait encore la raie 1653, bien qu'avec une intensité relative un peu moindre.

L'acide p-toluène sulfonique a été préparé suivant la méthode indiquée par Houben Weyl. (T. III, p. 1292).

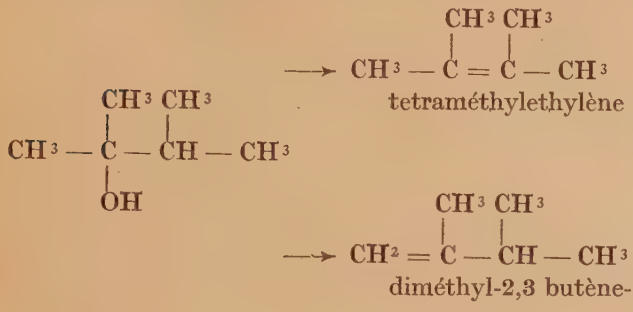
Les propriétés physiques du carbure onbtenu sont :

$$d_4^{22} \ 0{,}684 \qquad n_D^{22} \ 1{,}3960$$

Tetraméthyléthylène, Diméthyl-2,3, butène-1.

Ces deux hydrocarbures sont obtenus par déshydratation du

dimethyl-2,3,butanol-2. Cet alcool est préparé par action de l'acétone sur le bromure de l'isopropyl-magnésium :



Afin d'obtenir un carbure pur, nous avons essayé la déshydratation par plusieurs catalyseurs. L'acide sulfurique, le cuivre réduit et le sulfate de cuivre anhydre ont donné des mélanges de compositions voisines, comme montrent leurs spectres Raman. Là encore, nous n'avons pas pu confirmer les indications de Tuot (68), qui indique que, le sulfate de cuivre anhydre ne formerait que le tétraméthyléthylène.

On obtient en plus le dimèthyl-2,3,butène-1 caractérisé par sa fréquence 1651. Mais ici, la différence des points d'ébullition suffit pour séparer le mélange en ses constituants par deux tours de distillation fractionnée.

1re *Fraction* 56-60°. Diméthyl-2,3,butène-1.

$$d_4^{21} = 0{,}6912 \qquad n_D^{21} = 1{,}3870$$

Le spectre Raman n'indique qu'une seule raie éthylénique 1651 cm-1 correspondant à cet hydrocarbure. Ce spectre ne semble pas avoir été décrit jusqu'ici. Voici les raies observées :

730	a f	1105	a f
748	a f	1306	a f
893	m	1651	F
958	a f		

Dans la première partie, chapitre II, p. 64, nous avons préparé le tétraméthyl-éthylène par déshydratation avec un acide à 60% et à 30° à 40°.

Cyclohexène.

Le cyclohexène a été obtenu par déshydratation du cyclohexanol avec l'acide sulfurique comme catalyseur.

$$d_4^{20} = 0{,}810 \qquad n_D^{20} = 1{,}4452$$

Sel de baryum du sulfate acide d'hexyle.

On trouve dans la bibliographie peu d'indications relatives aux sulfates acides. Aucun sulfate acide d'hexyle n'a été effectivement décrit, bien que certains aient été signalés ([45]). Nous avons tenu à isoler un de ceux qui interviennent dans nos expériences et à étudier au moins sommairement les conditions de son hydrolyse. C'est celui qui s'obtient à partir de l'hexène-1, et qui d'après la règle de Markownikoff doit être le sulfate d'hexyle-2. Nous l'avons préparé par dissolution de l'hydrocarbure dans l'acide sulfurique à 93%. A cette concentration, la dissolution est très rapide, mais aussi la réaction de polymérisation. Pour éviter que cette dernière soit poussée trop loin, l'acide est aussitôt dilué après dissolution complète de l'hydrocarbure. L'alcool qui se sépare est décanté et la solution acide sulfurique-sulfate acide est neutralisée par le baryte. L'acide sulfurique est précipité sous forme de sulfate de baryum. La solution est filtrée et le filtrat est chauffé au bain-marie sous le vide.

Le résidu solide est dissous dans le minimum d'eau et recristallisé, puis séché à poids constant dans un dessicateur à vide sur l'acide sulfurique concentré.

Le baryum dans ce sel a été dosé par calcination et traitement du résidu par l'acide sulfurique.

On a trouvé 0,276 gr. par 1 gr. de sel de baryum, théorique 0,274.

Ce sel de baryum, cristallisé en aiguilles, est extrêmement soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther. Dans l'acétone, il donne à chaud une solution qui forme un gel par refroidissement et dont l'évaporation à sec a fourni un produit, altéré, amorphe, insoluble dans l'eau.

Le sulfate acide d'hexyle a été libéré de son sel par addition d'une solution d'acide chlorhydrique n/10. Après deux jours de contact à la température ordinaire, il n'y avait pas d'hydrolyse ainsi que le prouve un titrage acidimétrique. De même, en chauffant à 50° pendant quatre heures, le résultat a été identique. En milieu alcalin à froid, après séjour d'un jour l'hydrolyse est minime, pratiquement nulle. C'est seulement à chaud que l'hydrolyse a lieu en milieu alcalin.

DEUXIEME PARTIE

APPLICATION A L'ÉTUDE DES TÊTES DE DISTILLATION DU BENZOL

Parmi les fractions légères retirées des goudrons de houille, le benzène et ses homologues présentent de nombreuses et importantes applications, mais les produits les plus volatils, appelés têtes de benzol, ne subissent pas habituellement de fractionnement étroit et ne servent guère de matière première chimique. De nombreuses études ont pourtant été faites sur ces composés, et l'on y a montré l'existence des corps suivants, classés par point d'ébullition croissant. D'après P. Karrer [63]:

1,3 butadiène	C^4H^6	1
pentane	C^5H^{12}	39
cyclopentadiène	C^5H^6	45
sulfure de carbone	CS^2	46
acétone	C^3H_6O	56
hexane	C^6H^{14}	69
hexène	C^4H^{12}	69
acetonitrile	C^2H^3N	79
méthyl-éthyl-cétone	C^4H^6O	80
benzène	C^6H^6	81
thiophène	C^4H^4S	84

Techniques employées.

Nous avons effectué l'étude d'un tel produit de têtes de benzol en appliquant les différentes techniques d'analyse et en ajoutant surtout aux procédés classiques la spectrographie Raman

qui n'avait pas encore servi, à notre connaissance, dans l'étude de ces carbures.

Parmi les autres procédés physiques, nous avons utilisé la densité, l'indice de réfraction et la dispersion, la température critique de dissolution.

Parmi les méthodes chimiques, nous nous sommes servi essentiellement des indices de brome. Nous avons d'une part utilisé la technique de Francis (chap. I, p. 9). Nous avons opéré comme Frank Cortese, mais sans décomposer l'addition d'acide sulfurique en deux temps.

D'autre part, nous avons essayé de mettre au point un procédé qui éviterait l'emploi de l'iode et des iodures qu'il est très difficile de se procurer actuellement.

La réaction employée est l'addition simple de brome sur l'éthylénique — effectuée dans le sulfure de carbone — et dosage du brome en excès par une solution titrée de sulfite de sodium.

La manganimétrie et l'iodométrie ne donnent pas de bons résultats pour déterminer le titre du sulfite de sodium. Nous l'avons déterminé en réduisant une solution de brome dans le sulfure de carbone par cette solution de sulfite, puis en dosant l'ion Br^- par le nitrate d'argent decinormale, avec le chromate d'ammonium comme indicateur. Ceci donne la correspondance entre la solution du sulfite et celle du nitrate d'argent.

L'acide bromhydrique formé par substitution est absorbé à la fin de la bromuration, par de l'eau contenue dans une ampoule, qu'on casse en secouant vivement. Ceci crée une dépression légère dans l'erlenmeyer et empêche la perte en HBr. Dans une ampoule à décantation, le CS^2 contenant la majeure partie du brome libre en excès, est séparé de l'eau contenant le HBr. L'eau est lavée par le CS^2 pour enlever le restant du brome libre. Les extraits au CS^2 sont ajoutés à la première portion du CS^2 et le brome est titré par la solution du sulfite. Comme c'est en milieu hétérogène, une émulsion est réalisée par agitation mécanique. Le dosage de brome se fait à une goutte près.

L'acide bromhydrique est dosé par la soude decinormale.

L'hydrocarbure est laissé une nuit en contact avec la solution de brome à la température ordinaire.

Cette méthode n'a pas donné de bons résultats. L'erreur provient des pertes par évaporations dans les opérations de décantation et de transvasements.

En dehors des hydrocarbures, il nous a fallu déceler et doser quelques autres composés.

Dans une des fractions obtenues le sulfure de carbone a été déterminé par la méthode au xanthogénate (Huff [64]). Le xanthogénate de potassium est formé par dissolution de CS^2 dans la potasse caustique. Huff traite cette xanthogénate par un excès de sulfate ou d'acétate de cuivre et laisse déposer le xanthogénate de cuivre qui précipite. L'excès de cuivre est dosé par iodométrie.

L'acétone a été isolé par sa combinaison bisulfitique.

Fractionnement.

La matière première nous a été fournie par la Compagnie Générale Industrielle à Carmaux (1).

Voici comment elle a été obtenue : le benzol brut retiré par lavage méthodique du gaz au moyen d'huile lourde de goudron de houille et des essenciements de ce huile, est soumis à un traitement sulfurique de manière à polymériser les produits de la série des dioléfines, et à un traitement à la soude pour enlever les phénols et neutraliser l'excès d'acide.

Le benzol lavé, neutre, ainsi obtenu, est soumis à une rectification continue dans une installation du système Egrot et Grangé. Dans la première colonne dite « colonne des têtes », le réglage du chauffage est conduit de manière à retirer les produits dont le point d'ébullition est inférieur à celui de benzène cristallisable (CS^2, mercaptan, cyclopentadiène).

La fraction de têtes ainsi obtenue représente 6% du benzol brut qu'avait fourni le débenzolage du gaz. Elle est encore très riche en benzène.

Voici ses caractéristiques : aspect limpide, incolore

$$d_4^{15} = 0{,}869 \qquad n_D^{14} = 1{,}4942$$

Pour le fractionnement, nous disposons d'une colonne du type Dupont, 1 m. 50 de longueur, 2 cm. de diamètre avec sept paniers en toile de nickel, avec siphon, un dephlegmateur à eau à débit variable. Avec cette colonne nous avons séparé tout ce qui a passé avant 70°. Les têtes passant avant 10°, ont été recueillies dans un mélange réfrigérant, Elle nous a

(1) Nous remercions très vivement la Compagnie Générale Industrielle pour l'envoi des produits sur lesquels a porté une bonne partie de ce travail.

permi d'isoler un produit de tête extrêmement volatil, bouillant en dessous de la température ambiante, d'obtenir quelques fractions correspondant aux carbures acyclique et cyclique à 5 et 6 atomes de carbone et de séparer la plus grande partie du benzène qui forme environ 97 % de notre matière première.

Les fractions étant devenues trop petites, nous avons continué la distillation avec une colonne à spirale de cuivre assez puissante (1 m. de longueur, diamètre de la spirale 20 mm., pas = 1,5 cm.). Nous avons arrêté le fractionnement au bout du quatrième tour et nous avons mesuré pour les différentes fractions la densité, l'indice de réfraction et l'indice de brome. Pour les principales d'entre elles, nous avons en plus déterminé le spectre Raman.

Le tableau XIII donne les caractéristiques des fractions obtenues à partir d'un premier lot de 50 litres du produit brut. La densité et l'indice prennent des valeurs très élevées entre 35° et 46° avec un maximum assez net à 42°-43°. Cela est dû à la présence d'une quantité importante de sulfure de carbone, dont la présence est vérifiée par le spectre Raman. Nous avons, d'une part, dosé ce constituant, d'autre part, nous l'avons éliminé du mélange des carbures par la réaction au xanthogénate. Voici les résultats :

Le dosage de CS^2 par la méthode de Huff a donné une valeur de 33 % dans la fraction 39°-40°.

L'élimination dans la fraction 40°-41° ($d^{17} = 0,902$ $n_D^{17} = 1,4680$), a conduit à un mélange des caractéristiques suivantes :

$$d_4^{21} = 0,735 \qquad n_D^{21} = 1,3975$$

Il convient de remarquer que le maximum d'accumulation du CS^2 se place à une température plus basse que son point d'ébullition (46°). Cela provient certainement de l'existence d'azéotropique avec les carbures. On connaît, en effet, quelques exemples Lecat (65), n-pentane-CS^2, triméthyléthylène-CS^2.

Le spectre Raman a également décelé des fonctions carbonyle par leur fréquence 1720. On trouve cette raie d'une façon à peine perceptible dans les fractions 36-37°, et très nettement dans les fractions 31-32°. Il pouvait y avoir de l'aldéhyde acétique et de l'acétone.

Le tableau XIV et la fig. 11 indiquent les fractions obtenues à partir des têtes d'un deuxième lot de 35 litres, qui ont été

Tableau XIII

Fraction	Poids	Ind. Réf.	Densité	Ind. brome*		% benzène
	gr.			A	B	
29-30°	4					
30-31	10	1,3885	0,719			
31-32	35	1,3971	0,743	92		
32-32,5	29	1,4005	0,719			
32,5-33	16	1,4095	0,777	80		
33-34	57	1,4195	0,799	95		
34-35	42	1,4278	0,823	87		
35-36	59	1,4338	0,835	82		
36-37	42	1,4428	0,856	80		
37-38	17	1,4562	0,885	77		
38-39	35	1,4635	0,896	72		
39-40	34	1,4642	0,903	90		
40-41	22	1,4680	0,902	72		
41-42	10	1,4653	0,886			
42-43	15	1,4845	0,935			
43-44	18	1,4787	0,920			
44-45	10	1,4523	0,860			
45-46	3	1,4615	0,881			
47-46	10	1,4410	0,829			
47-48	0					
48-49	7	1,4125	0,759			
49-50	0					
50-51	1	1,4068				
51-52	1	1,3935	0,713			
52-54	2	1,3925				
54-56	2	1,3895				
56-58	5	1,3900	0,695		29	4,3
58-60	14	1,3920	0,698		34	6
60-62	26	1,3910	0,694		34	8,6
62-64	24	1,3985	0,687		33	7,6
64-66	50	1,3945	0,694		11	11
66-68^{I}	105	1,4021	0,707		31	15
66-68^{II}	70	1,4048	0,715		31	21
68-70	72	1,4048	0,741		27	28
70-72	27	1,4341	0,772		20	47
72-76	22	1,4702	0,832		7,5	72

* A méthode au sulfite de sodium.
B „ de Francis.

Tableau XIV

Fraction	Poids	Ind. Réf. 17°	Densité 17°	Ind. brome		% benzène
	gr.			A	B	
30-35	10	1,3930	0,702			
35-40	28	1,4200	0,770			
40-45	12	1,4621	0,872			
45-50	22	1,4428	0,832			
50-55	12	1,4122	0,754			
55-59	14	1,3978	0,718	52	33	
59-61	5	1,3910	0,694	51	41	
61-63	8	1,3900	0,691	49	43	
63-65	11	1,3905	0,686	48	43	2,0
65-67	11	1,3920	0,686	56	47	4,2
67-69	82	1,4005	0,705	41	38	6,8
69-71	91	1,4115	0,727	31	31	23,3
71-75	25	1,4442	0,791	18	12	34

traitées d'avance par la potasse et l'alcool amylique pour éliminer le CS^2 (formation de xanthogénate) et par le bisulfite de sodium pour extraire l'acétone et l'aldéhyde. L'élimination du CS^2 est incomplète, mais les fractions 35°-40° et 45°-50° n'ont pas des densités et indices élevés. L'extraction au bisulfite a permis d'obtenir 31 gr. d'acétone :

$d^{23} = 0,787$ (th. 0,786) p-nitrophénylhydrazone

$n_D^{23} = 1,3572$ (th. 1,3587) P.F. 144° (th. 148°).

Ici, nous n'avons pas pu obtenir l'aldehyde, mais nous l'avons trouvé à l'état de traces dans la fraction 23°-30° (1er lot, tableau XIII) ; nous avons pu la mettre en évidence par sa p-nitrophénylhydrazone P.F. 122° (th. 128°). La faible quantité de produit n'a parmis qu'une recristallisation.

Il reste les hydrocarbures dont l'étude est rendue difficile par la complexité des mélanges qui subsiste malgré nos fractionnements.

Fraction de tête 0 à 5°.

Il est surprenant que dans un produit qui a été distillé industriellement et que nous avons redistillé une première fois sans précautions spéciales, il se trouve encore une quantité appré-

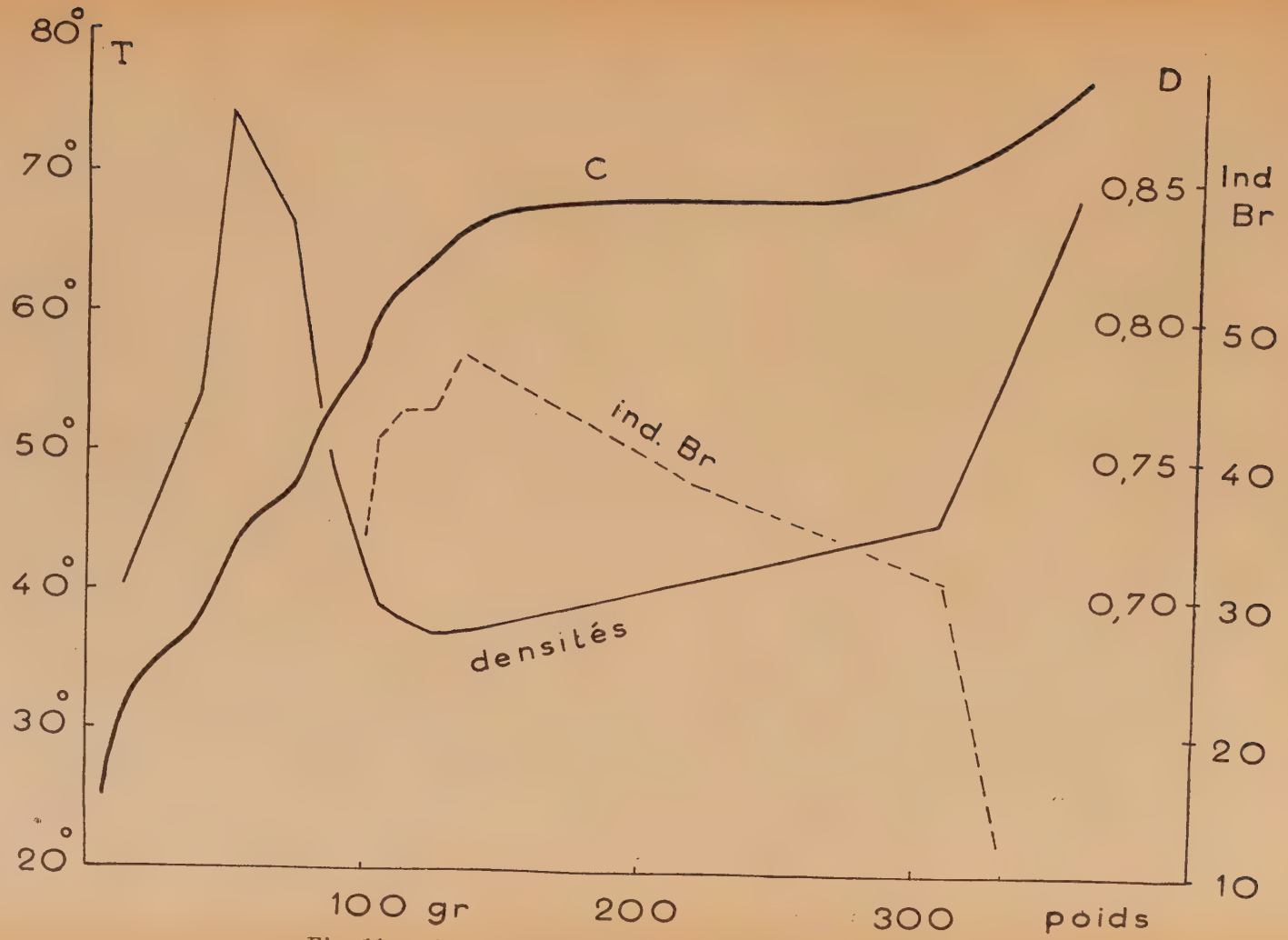


Fig. 11 — C : Courbe de distillation correspondant au tableau XIV

ciable de produits gazeux. Nous avons pu profiter d'une température extérieure de — 10° pour rectifier ces produits d'extrême tête et constater l'existence d'un palier à 0°. Dans ce palier, nous avons séparé par le brome les parties non saturées. Le brome en excès étant enlevé, les carbures saturés ont été distillés de nouveau, puis nous avons pris son spectre Raman. Le spectre indique la présence certaine de *butane*.

Les dérivés bromés correspondent au di-bromo-2,3 butane et au tétrabromure d'érythrène. Ils indiquent la présence de *butadiène* (en faible quantité) et le *butène*-2.

L'addition de brome dans le CS^2 a été effectuée à une température inférieure à — 3°. Le brome en excès est enlevé par le sulfite de sodium et l'acide bromhydrique est absorbé par l'acétate de sodium. Après filtration, le produit a été distillé dans une colonne à une température ambiante de — 5°. Les carbures saturés ont été séparés du sulfure de carbone. Voici le spectre Raman observé :

432 m	979 t f	2864 m
656 f	1058 m fl	2878 a F
794 t f fl	1147 t f	2909 a f
829 a F	1199 a f	2938 m
837 a F	1303 f fl	2963 a f
956 t f	1453	

En plus des raies connues pour le butane normal, il contient les fréquences :

656 f
1199 a f

Les carbures saturés étant chassés, il reste un résidu distillant à 40°-41° sous 12 mm de mercure. Ce produit purifié par redistillation, possède les caractéristiques de dibromo-2,2 butane.

$n_D^{17} = 1{,}781$ $d_4^{17} = 1{,}5130$ R.M. obs. 36,23 calc. 36,20.

Un résidu brun, visqueux, est placé dans un dessicateur à vide avec la potasse pour absorber le brome et de la paraffine pour absorber les vapeurs d'hydrocarbure. Le résidu a fini par cristalliser ; les cristaux lavés et recristallisés dans l'éther, puis dans l'alcool, fondent à 114°, température voisine de 119° indiquée pour le tétrabromure d'érythrène. La quantité

totale étant inférieure au centigramme, le traitement à l'usine n'a laissé que des traces de ce produit.

Par contre, aucun palier compris entre 0° et 30° n'a permis de constater l'existence du pentane quaternaire ni du méthyl-2, butène-1.

Fraction 30°-32°.

Le spectre Raman de cette fraction est donné dans le tableau suivant, avec les carbures attribués à ces raies.

Tableau XV

Fréq.	Intensité	Attribution	Fréq.	Intensité	Attribution
403	t f	pentane	1144	t f	pentane (1142)
			1244	f fl	pentène-2 cis trans
650	a f	CS^2	1301	t fl	pentane pentène-1 pentène-2
660	a F	CS^2	1350	?	?
769	t f	pentane-n (764)	1385	t f	pentène-2
785	t f	acétone	1453	m	tous
			1643	t f	pentène-1
802	f	méthyl-3 butène-1 — 3 — 2 pentène-2 trans.	1674	f	pentène-2 trans méthyl-3 butène-2
815	?	?	1722	f f	aldéhyde
843	t f	pentène (851)	2875	f fl	pentane pentène-1
870	t f	pentène-1 pentène-2 (860)	2924	f fl	acétone, pentènes
1032	t f fl	pentane pentène -2 cis	2966	f	pentane pentène-2
1071	t f fl	pentane pentène-2 cis	3048	t f	méthyl-3 butène-1

La raie, très faible à 1643, indique la présence d'une petite quantité de pentène-1. Ce carbure possède une deuxième raie d'égale intensité 1296, également présente dans notre spectre. Parmi ses raies, moins intenses, celle indiquée à 851 pourrait être identique à notre raie faible 843.

La raie éthylénique principale est à 1674, ce qui est compatible avec le pentène-2 trans (1674) et avec le méthyl-3, butène-2 (1679). Les autres raies communes avec le pentène-2 trans sont, à quelques unités près : 412, 800, 860, 1027, 1066, 1248,

1290, 1310, 1379, 1450. Seule, parmi les raies signalées comme fortes, 488 manque dans notre spectre. On peut donc considérer la présence de ce carbure comme démontrée.

Dans ce spectre, nous n'avons pas la raie éthylénique correspondant au pentène-2 cis, mais elle se trouve dans le spectre de la fraction 40°-41°.

Rien ne permet d'affirmer la présence de carbures ramifiés, Leurs raies sont très faibles et ne suffisent pas à démontrer leur existence, ni à les distinguer entre eux.

Parmi les carbures saturés, il semble qu'on trouve surtout le pentane-n (raies 400, 764, 1142) et d'autres qui se superposent à des raies de pentènes.

Fraction 40°–41°.

Cette fraction a été traitée par la soude amylique pour éliminer le sulfure de carbone. Il en est resté un peu. Voici son spectre Raman :

fréquence	intensité	attribution
392	t f fl	pentane-n (400) cyclopentène (386).
489	t f	pentène-2 trans 488.
650	f	CS^2.
658	F	CS^2.
787	f	acétone.
803	f	pentène-2 800.
812	t f	?
889	m	cyclpentane 887
899	a f	cyclopentène 899.
965	a f	pentène-2 966 cyclopentène 966.
1031 ± 10	m fl	pentène-2 1026 cyclopentène 1025.
1073	t f	pentane-n 1073
1109	m	cyclopentène 1108.
1303	f fl	pentène-2 1304 cyclopentène 1296.
1383	t f fl	pentène-2 1379
1453 ± 16	F	tous les carbures.
1615	a F	cyclopentène 1615.
1661	t f	pentène-2 cis 1658.
1675	m	pentène-2 trans 1674
1720	t f	acétone.
2233	f	pentyne-2.

Le pentane normal est décelé par la raie 1073 qui lui appartient en propre. D'autres raies du pentane coïncident avec des

raies de pentènes. Parmi ces pentènes, c'est le pentène-2 trans qui domine nettement. On trouve ses principales raies (488, 800, 966, 1310, 1379, 1450 et 1674). Parmi les raies intenses, il n'y a guère que 1290 qui n'ait pas été visible.

Le pentène 2 cis est indiqué par sa fréquence caractéristique 1658 (trouvée à 1661). Elle est très faible.

Parmi les carbures cycliques, nous n'avons pas rencontré le cyclopentadiène. Par contre, nous avons trouvé d'autres dérivés dont la présence ne semble pas avoir été signalée jusqu'ici. Nous rencontrons, en effet, la raie 887, qui est de beaucoup la plus intense du spectre du cyclopentane (trouvée 889 m) et qui n'appartient ni aux pentanes ni aux pentènes. Avec plus de certitude encore, on constate la présence de cyclopentène (raies 386, 899, 865, 1025, 1108, 1296, 1615). L'observation des intensités des raies éthyléniques, à la fois dans les clichés de la fraction 40°-41° et 36°-37°, fait penser qu'il existe plus de cyclopentène que de pentène-2.

Enfin, une raie 2233 ne peut être attribuée qu'à la triple liaison d'un acétylène bisubstitué. C'est donc le *pentyne*-2 $C^2H^5 - C \equiv C - CH^3$, non encore signalé dans les têtes du benzol.

Fraction 62°-64°.

Cette fraction isolée au quatrième tour de distillation, contient encore de faibles quantités de benzène, décelé par les raies les plus intenses de son spectre Raman. Les fréquences éthyléniques indiquent, d'une part, une double liaison en bout de chaîne (1645), d'autre part, un éthylène bisubstitué trans (1673).

L'hexène-1 est rendu vraisemblable par quelques fréquences voisines de ses raies principales (818, 1056, 1296, 1448, 1642). Il manque cependant la raie 1417 pour que la preuve soit totale. Il faut encore envisager le méthyl-4, pentène-1, qui aurait la même raie 1642, mais dont le spectre n'est pas connu.

Le spectre contenant les raies d'au moins deux hexènes, de quelques carbures saturés et du benzène, ne permet pas de décider à quel isomère doit être attribuée la fréquence 1673 (hexène-2, hexène-3 ou méthyl-2, pentène-3).

Spectre Raman de la fraction 62°-64° :

fréquence	intensité	attribution
449	f	?
610	t f	benzène.
819	m	hexène-1 818.
936	t f	benzène.
993	t f	benzène.
959	?	methyl-4 pentène-2 (956).
996	T F	benzène.
1040	a f	hexane, hexènes, méthyl-4, pentène-2.
1065	?	
1147	t fl	hexanes, méthyl-4, pentène-2.
1176	f fl	benzène.
1301	m fl	différents hexènes, trans.
1452 ± 16	F	tous les carbures.
1590	t f	benzène.
1613	t f	benzène.
1645	a f	$R — CH = CH^2$.
1673	a f	$R — CH = CH — R$ trans.
2877	a F	$— CH^3$.
2940	f	hexanes, hexènes.
2967	m	hexènes.
3048	f	benzène.
3066	f	benzène.

La pureté du benzène obtenu en fin de distillation a été vérifié par son spectre Raman. Un produit ayant passé de 80°-80,5° au quatrième jour, présente la raie 1408 cm^{-1}, ce qui indique un peu de thiophène. Sa présence a été confirmée par la coloration bleue obtenue avec l'isatine dans l'acide sulfurique concentré.

L'indice de brome, par la méthode de Francis, et la mesure de la dispersion spécifique a permis de calculer le pourcentage de benzène pour les différentes fractions. (Tableau XVI, 6e col.).

De toutes les fractions, c'est celle de 68°-70° qui a été la plus abondante. Nous en avons poursuivi l'étude par élimination fractionnée des oléfines au moyen d'acide sulfurique. Cette fraction a été agitée avec de l'acide sulfurique de concentrations croissantes en vue de réaliser une absorption sélective des éthyléniques. Environ 20 cm^3 de l'hydrocarbure et 30 à 40 cm^3

de l'acide sont placés dans une ampoule à décantation et agités par un agitateur de Grignard. La durée de l'agitation a été de 3 heures au minimum. Les vitesses d'absorption sont, en effet, beaucoup plus faibles que dans nos essais avec des oléfines purs (voir I^re partie), parce que les carbures absorbables sont fortement dilués.

Dans le tableau XVI, nous donnons les caractéristiques de la fraction après chaque traitement par l'acide.

L'indice de brome d'un hexène est de 190. Dans la 5^e colonne, sont données les valeurs du pourcentage en carbures éthyléniques en supposant que le poids moléculaire moyen des carbures dans le mélange est de 82 (poids mol. de l'hexène = 84 ; poids mol. du benzène 78, le pourcentage de benzène est d'environ 30%). L'indice de brome pour un carbure éthylénique de ce poids moléculaire est de 195. Dans la dernière colonne est indiqué le pourcentage de benzène déterminé par l'indice de brome et la dispersion spécifique.

Tableau XVI

Conc. d'acide	d^{14}	n_D^{14}	Ind. Br.	% Oléfine	% Benzène
(fraction initiale)	0,741	1,4180	27	14	28
55%	0,741	1,4200	27	14	28
60%	0,747	1,4210	27	14	27
65	0,745	1,4221	26	13	28
70	0,749	1,4233	24	12	28
73	0,748	1,4240	21,5	11	29
75	0,752	1,4240	10,5	9,5	28
75 II	0,751	1,4240	16,4	8,4	29
77	0,757	1,4260	11,8	6	29
77 II	0,759	1,4260	12	6	29
80	0,759	1,4272	9	4,6	29
80 II	0,760	1,4275	6	3	30
80 III	0,762	1,4288	5,4	2,8	30
80 IV	0,762	1,4295	5,1	2,6	30
83	0,762	1,4295	2,5	1,3	30
83 II	0,769	1,4339	—	—	31
93	0,736	1,4150	—	—	15
93 II	0,713	1,4035	—	—	6
98	0,702	1,3970	—	—	0

Nous constatons que l'attaque commence seulement à 70%, indiqué par la première baisse notable dans l'indice de brome. Il faut en conclure que le mélange contient très peu de carbure éthylénique du type ramifié à l'endroit de la double liaison, dont le seuil d'absorption est inférieur à 60%, mais surtout des carbures correspondant à des alcools secondaires dont le seuil est voisin de 70%. Il faut donc envisager surtout l'hexène-1, l'hexène-2 ou 3 et le méthyl-4 pentène-2.

Quand l'attaque commence, il y a environ 12% d'éthylénique, 28% de benzène, ce qui donne 60% de carbures saturés. Quand l'indice de brome tombe à zéro par agitation avec un acide à 83%, le pourcentage de benzène doit être de 32% ($100 \times 28/88$). Expérimentalement, nous avons trouvé 31%, ce qui montre que l'absorption de benzène est très faible dans ces conditions.

Quatre traitements par l'acide à 80% n'ont pu enlever tout les hexènes. Il a fallu encore deux traitements par un acide à 83%.

C'est seulement par un traitement par un acide à 98% que le benzène a été éliminé. Il ne reste que les carbures saturés. Le spectre Raman de cette fraction saturée a été déterminé.

Spectre Raman des carbures saturés :

148	a f	753	f fl	1005	f fl	1448 ± 16	F
321 ± 16	f bande	804	?	1037	r f	2842-2963	bande
372	a f	822	t f fl	1065	t f	2863	F fl
403	t f	870	f	1081	t f	2936	a f
451	t f	894	a f	1140	t f	2961	m
491	?	954	t f	1164	t f	3042	f
533	t f	977	t f	1302	m	3124	?

La comparaison avec les spectres des carbures purs a permis de déterminer la présence probable ou possible de carbures indiqués ci-dessous. Ces carbures sont donnés avec les raies fortes qui leur manquent.

		raies fortes manquantes
hexane	probable	aucune
isohexane	»	1257 F

méthyl-2, pentane	possible	1322 a F 1378 a F
diméthyl-2,2 butane	»	725 F 932 F
diméthyl-2,3 butane	»	737 F 1276 a F
cyclohexane	probable	1270 F
méthylcyclopentane	très probable	842 a F

La présence de dérivés cyclaniques ne semble pas avoir été signalée jusqu'ici. Nous avons vérifié leur présence tout en déterminant leur quantité, grâce à une mesure de T.C.D. (Voir chap. I[er], p. 5). La T.C.D. du mélange étant de 62°. Elle est donc nettement abaissée par rapport aux hexanes. La formule des auteurs cités (70-T.C.D./0,4) 100 donne 20% comme la concentration en carbure cyclique.

Résultats d'ensemble.

Nous avons pu confirmer l'existence de presque tous les produits antérieurement signalés, en dehors de ceux que les traitements industriels antérieurs avaient dû faire disparaître (corps à doubles liaisons conjuguées). Encore avons-nous pu mettre en évidence des traces d'érythrène. Mais nous pouvons affirmer l'absence du pentane quaternaire.

Par contre, nous avons trouvé des produits qui n'avaient pas encore été signalés, d'une part un carbure acétylénique, probablement le pentyne-2, d'autre part, des carbures alicycliques : cyclopentane, cyclopentène et le méthylcyclopentane. L'existence de ces carbures cycliques est classique dans certains pétroles, mais elle ne l'est pas du tout dans les goudrons de houilles.

Enfin, nous avons apporté, grâce aux spectres Raman surtout, quelques précisions sur la structure des hexanes et des hexènes de la fraction principale. Ce sont les composés à chaîne linéaire qui dominent.

Notre analyse a été surtout qualitative. Nous pouvons cependant évaluer, dans une certaine mesure, la proportion des différents constituants. Les fractions passant avant le benzène au quatrième tour de distillation, représentent un total de 920 gr. Entre 65 et 75°, il subsiste une quantité assez importante de benzène que nous pouvons évaluer par la dispersion — 135 gr. Il reste donc au total 785 gr. de produits non benzéniques, plus volatils que le benzène. Par rapport à

cette quantité, les différents constituants représentent approximativement les proportions suivantes :

butadiène	10^{-5}
butane-n, butène-2	2 %
aldéhyde acétique	10^{-5}
acétone	2 %
pentènes (acyc. et cycliques)	20 %
pentanes —	23 %
sulfure de carbone	13 %
hexènes	9 %
hexanes	24 %
cyclohexane et méthylcyclopentane	6 %

PRÉPARATION DE DIACÉTATES DE GLYCOLS A PARTIR DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES ET L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE ET LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

Pour obtenir des produits caractéristiques des éthyléniques, nous avons essayé d'obtenir des esters acétiques de glycol, par addition directe d'une molécule d'anhydride acétique et d'un atome d'oxygène suivant la réaction ci-dessous :

$$R-CH=CH-R' + (CH^3-CO)^2O + O \longrightarrow R-\underset{\displaystyle OCOCH^3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OCOCH^3}{\underset{|}{CH}}-R'$$

Le fournisseur d'oxygène est le permanganate de potassium dont la solution dans l'anhydride acétique avait déjà été utilisée dans d'autres cas (Kirrmann, [69]). L'addition de l'hydrocarbure doit être lente, la réaction étant exothermique. La belle coloration violette du permanganate disparaît et le milieu devient brun. Après une nuit de repos, il y a un dépôt brun au fond et sur les parois du ballon. Pour enlever l'excès du permanganate, on ajoute du paraldéhyde. La solution devient alors claire. Après filtration, l'anhydride acétique est séparé par distillation sous un vide partiel. Le résidu est agité avec de l'eau jusqu'à disparition de deux phases, puis on ajoute du bicarbonate. La solution neutre obtenue est extraite à l'éther. L'extrait est séché sur le chlorure de calcium, puis distillé, le résidu est l'ester du glycol.

Avec les amylènes obtenus par déshydratation d'alcool

isoamylique commercial, nous avons obtenu un produit distillant entre 91°-120° sous 30 mm. de mercure.

$$d_4^{42} = 0,996 \qquad n_D^{24} = 1,4412$$

La réfraction moléculaire observée est de 49,84, celle calculée en supposant que le produit est un diacétate 44,87. Un essai de saponification a donné 0,483 gr. d'acide acétique par gramme de diacétate, la quantité théorique est de 0,674 gr.

Avec le cyclohexène, les résultats ont été meilleurs. La fraction distillant entre 140°-150° sous 30 mm. a été isolée :

$$d_4^{15} = 1,062 \qquad n_D^{15} = 1,4641 \qquad \text{R.M. obs. } 52,01 \text{ calc. } 49,49$$

Criegie ([70]) donne pour le diacétate de cyclohéxanediol-1,2

$$d_4^{20} = 1,078$$

Un dosage d'acétyle doit donner 0,60 gr. d'acide acétique pour 1 gr. du produit, le résultat obtenu est de 0,55 gr., soit 91,5% du théorique.

Il semble que les diacétates attendus se soient effectivement formés, mais le rendement est mauvais et les produits sont très impurs. Il ne nous a pas paru intéressant de poursuivre des expériences.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

PREMIÈRE PARTIE

I

Nous avons soumis à une étude systématique la réaction d'une série d'hexènes sur l'acide sulfurique de concentration inférieure à celle qui provoque les polymérisations.

Nous nous sommes attaché spécialement à mesurer la vitesse de dissolution des carbures dans l'acide avec une technique applicable à des faibles quantités.

Les produits formés ont été étudiés par les procédés classiques, auxquels s'ajoute la spectrographie Raman.

Les variables principales ont été :

1° La nature de l'hydrocarbure (hexène-1, hexène-2 et -3, cyclohéxène, méthyl-2, pentène-2 (1), tétraméthyléthylène, diméthyl-2,3, butène-1).

2° La concentration de l'acide (45 à 80%).

3° La température (0 à 25°).

II

Voici les principaux résultats relatifs à la vitesse de dissolution :

1° Elle est souvent grossièrement constante. Quelquefois on observe une accélération, d'autres fois un ralentissement et une tendance vers la saturation.

2° Elle diminue presque toujours quand la température baisse.

3° Elle diminue avec la concentration et l'on peut définir un seuil d'action de l'acide.

4° Elle permet de classer les hydrocarbures en deux groupes : ceux qui fournissent des alcools secondaires par hydratation et ceux qui correspondent à des alcools tertiaires. Le cyclohéxène est intermédiaire, mais plus proche des premiers.

5° Dans les mélanges, le spectre Raman a montré une absorption plus rapide pour la forme *cis* que pour la forme *trans* de l'hexène-2, pour le méthyl-2 pentène-1 que le méthyl-2, pentène-2.

III

Dans certains cas, nous avons observé un phénomène physico-chimique très rare : la formation d'un système de trois phases liquides. Entre l'hydrocarbure et la phase aqueuse s'intercale une couche complexe, contenant surtout l'alcool et le sulfate acide d'héxyle formés. Dans le cas particulier du méthyl-2, pentène-2, on observe une phase organique unique, mais qui possède la nature complexe de la couche intermédiaire. Il a fallu un artifice de calcul graphique pour déterminer la vitesse d'absorption de cet hydrocarbure. Nous avons pu établir un bilan et étudier la variation des différents constituants en fonction du temps.

IV

Dans un cas, nous avons observé une isomérisatiou (diméthyl-2,3 butène-1 en tétraméthyléthylène). L'effet s'explique par la reversibilité de la dissolution. Elle a été démontrée par la déshydratation à froid de l'alcool correspondant.

V

Quelques observations ont été faites sur la préparation des hydrocarbures et sur celle du sulfate acide d'hexyle-2, isolé comme sel de Ba. Les conditions d'hydrolyse de cet éther ont été sommairement étudiées.

DEUXIÈME PARTIE

Nous avons fait une analyse de têtes de distillation de goudrons de houille. Nous avons séparé les carbures distillant plus bas que le benzène. Ces arbures ont été soumis à quatre tours de distillation. L'étude de ces fractions a été faite par des méthodes physiques (indice de réfraction, densité, dispersion spécifique, spectre Raman) et par des méthodes chimiques (indice de brome, dosage du sulfure de carbone et de l'acétone, absorption par l'acide sulfurique de concentrations croissantes). Ces méthodes ont pu montrer l'existence des carbures ci-dessous, quelques-uns avec certitude, d'autres avec une assez grande probabilité. Les composés en italiques sont ceux qui ne semblent pas avoir été signalés jusqu'ici :

1,3 butadiène	hexène-1
butane	(hexène-2, -3 ou méthyl-2-pentène-3).
butène-2	hexane
acétaldéhyde	*isohéxane*
pentane	(méthyl-2 pentane, diméthyl-2,2 butane)
pentène-2 trans et cis	diméthyl-2,3
cyclopentane	*cyclohéxane*
cyclopentène	*méthylcyclopentane*
pentyne-2	benzène
sulfure de carbone	thiophène
acétone	

Les résultats les plus frappants concernent les carbures cycliques pentagonaux et le carbure acétylénique.

Nous avons pu calculer approximativement le pourcentage des différents types de carbures présents dans les produits non-benzéniques des têtes de distillation de goudron de houille.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ed.-C. Ward. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**, 169, 1938.
2. R. Delaplace. — *C.R.* **204**, 768, 1937.
3. Edeleanu. — *Chem. Ztg.* 1910, **34**, 13.
   Egloff, Morrel, Moore. — *Chem. Met. Eng.* 1918, **18**, 396.
   Valenta. — *Chem. Ztg.* 1906, **30**, 266. *Analyst*, 1908, **33**, 2.
   Kattwinkel. — *Chem. Ztg.* 1925, , **49**, 57.
   Harrison et Perkin. — *Analyst*, 1808, **33**, 2.
4. Vondracek et J. Dostal. — *Chem. Listy*, **31**, 15, 1937.
5. Chavanne et Simon. — *C.R.* **168**, 11, 1324, 1919; **169**, 185, 285, 1919.
6. Ormandy, Craven, Tizard et Marshall. — *J. Inst. Petr. Tech.*, 1924, **10**.
7. Aubrée. — *Chim. et Ind. No. Spec.* Sept. 1928, 336.
   Erskine. — *Ind. Eeng. Chem.*, 1926, **18**, 694.
8. A.-V. Grosse et R.-C. Wackler. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **11**, 64, 1939.
9. Wibaut, Hoog et all. — *Rec. trav. chim.* **58**, 329, 1939.
10. Andant. — *Publ. Sci. et Tech. du Min. de l'Air*, n° 99, 1936.
11. Mcllhiney. — *J. Am. Chem. Soc.* **21**, 1087, 1899.
12. Howes. — *J. Inst. Petr. Tech.* **54**, 1930.
13. G. Sal'pern et E. Vinogradova. — *Neftyanoe Khozyaistvo*, 1936, n° **1**, 59.
14. Wijs. — *Ber.* 1898, **31**, 750.
15. Hubl. — *Dinglers Polytech. J.* 1884, 253, 281.
16. Hanus. — *Z. Nahr. Gemessen.* 1910 IV, 913.
17. Faragher, Gruse, Garner. — *Ind. Eng. Chem.* 1921, **13**, 1045.
18. Volmar et Wagner. — *Bull. Soc. Chim* (5) 2, 826, 1935.
19. Francis. — *Ind. Eng. Chem.* 1926, T. 18, n° **8**, 821.
20. Frank Cortese. — *Rec. trav. chim.* **48**, 564, 1929.
21. Kaufmann. — *Ber.* 1924, **57**, 925 ; 1925, **58**, 1553.
22. Kaufmann. — *Ber.* 1937, **70 B**, 911.1
23. Hugel et Krassilchik. — *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 947.
24. Moore et Hobson. — *J. Inst. Petr. Tech.* 1926, 1268.
25. Ormandy et Craven. — *J. Inst. Petr. Tech.* 1927, 311, 844.
26. Kattwinkel. — *Brennstoff Chem.* **8**, 22, 353.
27. S.-S. Nametkin et E.-A. Robinson. — *Neftyanœ Khozyaistvo*, **14**, 775, 1929.
28. S.-S. Nametkin et E.-A. Robinson. — *Neftyanœ Khozyaistvo*, **24**, 184, 230, 1939.
29. Kramer et Spilker. — *Ber.* 1890, **23**, 3169.
30. Brochet. — *Bull. Soc. Chim.* 1893 (3) 9, 687.
31. Egloff et Morrell. — *Ind. Eng. Chem.* 1926, **18**, 354.
32. C.-H. Fisher et A. Eisner. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 366, 1937.

33. C.-H. Fisher et A. Eisner. — *U.S. Bur. Mines. Rep. Inv.* N° 3356, **15**, 1937. *C.A.* 1939, 1913[2].
34. V.-C. Vlugter. — *J. Inst. Petr. Tech.*, 36, 1935.
35. Lorand. — *Ind. Eng. Chem.* 733, **19**, 1927.
36. F. Faragher, J.-C. Morrel et I.-M. Levine. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **2**, 18, 1930.
37. S.-S. Nametkin et E.-A. Robinson. — *Bull. acad. sci. U.R.S.S. classe sci. math. nat. Sec. chim.*, 921, 1936. *C.A.* 1938, 27217.
38. G. Hugel et J. Hibou. — *Chim. et Ind.* N° spec. 296, fév. 1929.
39. Hoffmann et Sand. — *Ber.* **33**, 1340, 1353, 2692, 1900.
40. H. Hoog et E. Eichwald. — *Rec. trav. chim.* **58**, 1939, 481.
41. Davis et Schuler. — *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 721, 1930.
42. Markovitch et G. Moor. — *Neftyanœ Khozaistvo*, **19**, 604, 1930.
43. Plant et Siggwick. — *J. Soc. Chem. Ind.* **40**, 14, 1921.
44. Krauze et Kogan. — *Sintet. Kauchuk*, 3, n° **5**, 29, 1934.
45. Brooks et Humphrey. — *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 822, 1918.
46. H. Meyer. — *Analyse und Konstitutionsmittlung Organisher Verbindungen*, Wien, 1940, p. 365.
47. Beilstein. — C 1914, 11, 181.
48. W.-H. Hubner et G. Egloff. — *Oil et Gas. J.* **36**, n° 46, 103, 1938.
M. Katsuno. — *J. Soc. Chem. Ind. Jap.* **41**, suppl. 75, 1938.
R. Rosen, H.-E. Buc et R.-B. Lebo. — *U.S.* 2, 105, 508.
A.-W. Francis. — *U.S.* 2,077, 042.
49. Plant et Sidgwick. — *J. Soc. Chem. Ind.* **40**, 14, 1921.
50. Ormandy et Craven. — *J. Soc. Chem. Ind.* **47**, 317, 1928.
51. Birch et Dunstan. — *Trans. Farad. Soc.* 1939, **35**, 1013.
52. Butlerow. — *Ann.*, 1877, **189**, 44.
53. McCubbin et Adkins. — *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2547, 1930.
54. Drake et Veitch. — *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2623, 1935.
55. G.-M. Kline et N.-L. Drake. — *J. Res. Nat. Bur. Standards.* Vol. **13**, 741, 1914.
56. Whitmore. — *Ind. Eng. Chem.* **26**, 94, 1934.
57. E. Bergmann. — *Trans. Farad. Soc.* 1939, **35**, 1025.
58. Kharaxch. — *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 3130, 1926.
59 *a* Truffault. — *Bull. Soc. Chim.* **6**, 726, 1939 ; *C.R.* **207**, 676, 1938.
59 *b* Ipatieff V.-N. — *Catalytic Reactions at High Pressures et Temperatures*, New-York, 1936.
M. Balsohn. — *Bull. Soc. Chim.* (2), 1879, **31**, 540.
E.-E. Reid, C.H. Milligan. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 206.
60. Schmitz-Dumont. — *Ber.* **71 B**, 205, 1938.
61. Damiens. — *Bull. Soc. Chim.* **4**, 1923, 77.
62. Markovitch, V.-C. Moor et M.-I. Dement'eva. — *Goskhimtakhizdat*, Léningrad, n° 1, 77, 1933.
63. P. Karrer. — *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Leipzig, 1941, p. 945.
64. Huff. — *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 81, 1926.
65. Lécat. — Thèse Bruxelles, 1918.
66. Kirrmann A. — *Bull. Soc. Chim.* (4), **39**, 988, 1926.
67. Van Risseghem. — Thèse Bruxelles, 1937.
68. Tuot. — *C.R.* 1933, **196**, 1231 ; 1940, **211**, 561.
69. Kirrmann A. — *Bull. Soc. Chim.* (5), **53**, 297, 1933.
70. Criegie. — *Ann.* **481**, 263, 1920.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 7

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE Ier

Méthodes d'analyse des hydrocarbures 9
1) Méthodes physiques de séparation 9
2) Méthodes physiques d'identification 10
3) Méthodes chimiques 12

Action de l'acide sulfurique sur les hydrocarbures éthyléniques 18
— Formation d'éthers-sels 18
— Formation d'alcools 19
— Polymérisation 19
— Isomérisation 22
— Hydropolymérisation 23
— Synthèses complexes 24
— Etude cinétique 28

CHAPITRE II

Action de l'acide sulfurique sur les hexènes (expériences personnelles)
1) Méthodes 29
2) Les résultats d'ensemble 33
3) Etude détaillée des hydrocarbures :
Hexène-1 41
Cyclohexène 46
Méthyl-2, pentène-2 (1) 47
Hexène-2 et -3 60
Tetraméthyléthylène, diméthyl-2,3 butène-1 . . 61

CHAPITRE III

Préparation des hexènes 66
Sel de barium du sulfate acide d'hexyle 70

DEUXIEME PARTIE

Application à l'étude des têtes de distillation du benzol 71
— Techniques employées 71
— Fractionnements 73
— Fraction de têtes 0-5° 76
— Fraction 30-32° 79
— Fraction 40-41° 80
— Fractions 62-64° 81
Résultats d'ensemble 85
Préparation de diacétate de glycols à partir des carbures éthyléniques et l'anhydride acétique et le permanganate de potassium 87

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS 89

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE 92

SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

MOMENT DIPOLAIRE
ET STRUCTURE MOLECULAIRE

VU ET APPROUVÉ :

Clermont-Ferrand, le 12 février 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. DANJON.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Clermont-Ferrand, le 13 février 1943.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

A. TERRACHER.